

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 38

MIT 146 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1938 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 38.

Heft 1.

Ausgegeben im Oktober 1937.

Seite

<i>G. Kortüm</i> , Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen. VI. Über die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen und die Struktur von Wasser—Alkohol-Gemischen. (Mit 7 Figuren im Text)	1
<i>Hans Linhart</i> , Über die Dielektrizitätskonstanten amphoterer Elektrolytlösungen. III. (Anomale Dispersion im Wellenlängengebiet 50 bis 100 [cm]). (Mit 12 Figuren im Text)	23
<i>A. Sieverts</i> und <i>W. Danz</i> , Die Löslichkeit von Deuterium und von Wasserstoff in festem Palladium. III. (Mit 7 Figuren im Text)	46
<i>A. Sieverts</i> und <i>W. Danz</i> , Der elektrische Widerstand und die magnetische Suszeptibilität deuteriumbeladener Palladiumdrähte. (Mit 4 Figuren im Text)	61
<i>K. W. F. Kohlrausch</i> und <i>R. Seka</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXV: Stickstoffkörper 6 (Imidoäther). (Mit 1 Figur im Text)	72

Heft 2 und 3.

Ausgegeben im November 1937.

<i>Klaus Clusius</i> und <i>Luigi Riccoboni</i> , Atomwärme, Schmelz- und Verdampfungswärme sowie Entropie des Xenons. Mit einem Anhang: Ein einfacher Äthylenverflüssiger. (Mit 3 Figuren im Text)	81
<i>L. Kahovec</i> und <i>K. W. F. Kohlrausch</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXVI: Stickstoffkörper 7 (Hydrazin und Abkömmlinge). (Mit 4 Figuren im Text)	96
<i>L. Kahovec</i> und <i>K. W. F. Kohlrausch</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. LXXVII. Assoziation von Benzolderivaten mit CO-Gruppe, insbesondere von Benzoylchloriden. (Mit 1 Figur im Text)	119
<i>M. Straumanis</i> und <i>N. Brakšs</i> , Der Aufbau der Bi—Cd-, Sn—Zn-, Sn—Cd- und Al—Si-Eutektika. (Mit 22 Figuren im Text)	140
<i>A. Kruis</i> und <i>K. Clusius</i> , Über die Molwärmen und Umwandlungen der kondensierten Hydride und Deuteride des Schwefels und Selen. (Mit 4 Figuren im Text)	156
<i>A. Smits</i> , <i>G. J. Muller</i> und <i>F. A. Kröger</i> , Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4Cl . (Mit 6 Figuren im Text)	177
<i>Klaus Schäfer</i> , Der zweite Virialkoeffizient der verschiedenen Modifikationen des leichten und schweren Wasserstoffes. II. Theoretische Berechnung. (Mit 1 Figur im Text)	187
<i>H. Mark</i> , Über Kristallstruktur und Molekülbau von CJ_4 und CBr_4	209
Berichtigung	210

Heft 4.

Ausgegeben im Dezember 1937.

<i>Paul Günther</i> und <i>Luise Holzapfel</i> , Hat die Lebensdauer von Gasionen einen Einfluß auf ihre chemische Wirksamkeit?	211
<i>H. Reinhold</i> und <i>H. Möhring</i> , Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetalischen Legierungen ($Cu_{2-x}Se$). I. (Mit 13 Figuren im Text)	221
<i>H. Reinhold</i> und <i>H. Seidel</i> , Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetalischen Legierungen ($Cu_{2-x}Se$). II. (Mit 3 Figuren im Text)	245
<i>Fr. Hein</i> und <i>G. Bähr</i> , Über die Löslichkeit und die Farbe von Silberpermanganat in schwerem Wasser. (Mit 2 Figuren im Text)	270

<i>A. W. Reitz</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXIX. Der fünfgliedrige Ring. (3. Teil a, Polarisationsmessungen an Pyrrol, Furan, Thiophen). (Mit 1 Figur im Text)	275
<i>W. Döring</i> , Berichtigung zu der Arbeit: „Die Überhitzungsgrenze und Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten“	292

Heft 5.

Ausgegeben im Dezember 1937.

<i>Ernst Koch</i> und <i>Carl Wagner</i> , Der Mechanismus der Ionenleitung in festen Salzen auf Grund von Fehlordnungsvorstellungen. I. (Mit 10 Figuren im Text)	295
<i>Carl Wagner</i> , Über die modellmäßige Deutung der Platzwechselvorgänge metallischer Phasen. (Mit 8 Figuren im Text)	325
<i>O. Hassel</i> und <i>L. C. Strömme</i> , Bemerkungen zur röntgenkristallographischen und elektroneninterferometrischen Bestimmung des Molekülbaues der Halogenide $C(CH_2X)_4$ ($X = Cl, Br, J$). (Mit 3 Figuren im Text)	349
<i>O. Arstad</i> und <i>H. Nowotny</i> , Röntgenographische Untersuchungen im System $Mn-P$. (Mit 1 Figur im Text)	356
<i>Bernd Duhm</i> , Über die Veränderung des Absorptionsspektrums von Chromkomplexsalzen beim Einbau von schwerem Wasser und von schwerem Ammoniak. (Mit 3 Figuren im Text)	359
<i>W. Groth</i> , Photochemische Untersuchungen im SCHUMANN-UV-Violett Nr. 5. Die photochemische Methanzerersetzung. (Mit 3 Figuren im Text)	366
<i>A. W. Reitz</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXXI. Der fünfgliedrige Ring (3. Teil b, Polarisationsmessungen an Cyclo(c)-Pentan, c-Pentanon, c-Penten, c-Pentadien). (Mit 2 Figuren im Text)	381
<i>A. Eucken</i> und <i>H. Veith</i> , Berichtigung und Ergänzung zu der Arbeit „Die Molwärme des Methans in festen CH_4-Kr -Mischungen“	393

Heft 6.

Ausgegeben im Februar 1938.

<i>H. Mark</i> und <i>Kurt H. Meyer</i> , Über die Kristallstrukturen der Cellulose und des Kautschuks. (Mit 2 Figuren im Text)	395
<i>B. Tamamushi</i> und <i>H. Akiyama</i> , Zum Mechanismus der Chemiluminescenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids. (Mit 2 Figuren im Text)	400
<i>Ichiro Sakurada</i> , Über die Viscosität der Lösungen von Fadenmolekülen. (Mit 4 Figuren im Text)	407
<i>G. Vészi</i> , Beugung von Thallium- und Cadmiumatomstrahlen an Oberflächen. (Mit 2 Figuren im Text)	424
<i>Georg Ungar</i> , Der Photodichroismus von Ausbleichfarbschichten in Abhängigkeit von der Belichtung. (Versuch einer mathematischen Behandlung des WEIGERT-Effektes.) (Mit 4 Figuren im Text)	427
<i>H. Dunker</i> und <i>K. L. Wolf</i> , Über Verbrennungswärmen und innermolekulare Ordnungszustände. (Mit 3 Figuren im Text)	441
<i>I. N. Stranski</i> (nach Versuchen von E. K. PAPED), Zur Bestimmung der Reichweite der zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen wirkenden Kräfte auf Grund von Kristallwachstumsformen. (Mit 4 Figuren im Text)	451
<i>H. Nowotny</i> und <i>O. Arstad</i> , Röntgenographische Untersuchung im System $Cr-CrAs$. (Mit 1 Figur im Text)	461
<i>O. Hassel</i> und <i>L. C. Strömme</i> , Bestimmung der Molekülstruktur der dampfförmigen Verbindungen ZnJ_2 und CdJ_2 mittels Elektronenstrahlen. (Mit 1 Figur im Text)	466
<i>Karl Rumpff</i> , Über die Leuchterscheinungen bei der kalten Oxydation des Phosphors und die Bestimmung der Dissoziationsenergie des PO . (Mit 2 Figuren im Text)	469
Autorenregister von Band 38	474

Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen.

VI. Über die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen und die Struktur von Wasser—Alkohol-Gemischen¹⁾.

Von

G. Kortüm.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 37.)

Die Ergebnisse der früheren optischen Untersuchungen an wässrigen Elektrolytlösungen werden kurz zusammengefaßt und in Hinblick auf die Erweiterung unserer Kenntnisse über den Zustand von Flüssigkeiten und Lösungen diskutiert. Dafür erscheint es in erster Linie notwendig, über die im Gebiet der „optischen Konstanz“ allein wirksamen Solvatationskräfte nähere Aussagen zu gewinnen, da die gewöhnlich vertretene Ansicht, daß es sich im wesentlichen um elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkung handelt, die experimentellen Ergebnisse nicht befriedigend zu deuten vermag. Lichtelektrische und photographische Präzisionsmessungen über die Absorption von Pikrat- und 2,4-Dinitrophenolationen in Wasser—Äthanol-Mischungen in Abhängigkeit von Temperatur und molarer Zusammensetzung des Lösungsmittels führen zu dem Ergebnis, daß die Solvation einen für das betreffende Ion spezifischen Vorgang darstellt, an dem verschiedenartige zwischenmolekulare Kräfte je nach der Konstitution der Wechselwirkungspartner in verschieden starkem Maß beteiligt sind. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsbanden und den polaren Eigenschaften des Lösungsmittels existiert auch dann nicht, wenn die chromophore Gruppe des absorbierenden Ions selbst stark polar ist. Dieses Ergebnis besitzt für die Theorie des Aussalzes und Einsalzeffektes wesentliche Bedeutung. Eine kurze Übersicht über die physikalischen Eigenschaften von Wasser—Äthanol-Mischungen und die beim Mischen auftretenden Veränderungen führt zu definierteren Vorstellungen über die Struktur solcher Gemische.

1. Der optisch analysierbare Zustand von Elektrolytlösungen.

Die früheren Untersuchungen dieser Reihe an zahlreichen und völlig verschiedenartigen anorganischen und organischen Ionen in wässriger Lösung haben gezeigt, daß es stets ein als Gebiet „optischer Konstanz“ bezeichnetes Verdünnungsgebiet gibt, in dem sich eine Veränderung der spezifischen optischen Eigenschaften der Ionen

¹⁾ Vgl. I: KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317; II: (B) **31** (1935) 137; III: (B) **33** (1936) 1; IV: (B) **33** (1936) 243; V: (B) **34** (1936) 255. Ferner: Z. Elektrochem. **42** (1936) 287. Naturwiss. **24** (1936) 780.

(Absorption; optische Drehung, Fluoreszenz) auch mit höchstempfindlichen Präzisionsmethoden nicht mehr nachweisen läßt, während sämtliche von elektrostatischen Kräften beherrschten Ioneneigenschaften (Aktivitätskoeffizient, Äquivalentleitfähigkeit, osmotische Eigenschaften usw.) auch in diesem Gebiet noch den von der Theorie verlangten und mit viel gröberen Meßmethoden nachweisbaren Gang zeigen. Die außerhalb dieses Gebietes beobachteten und gewöhnlich als Konzentrations-, Salz- oder Temperatureffekt bezeichneten Veränderungen dieses „optischen Normalzustandes“ der Ionen beruhen auf Störungen, die in der Wechselwirkung zwischen den Ionen und den Wassermolekülen auftreten, wobei dieser Normalzustand den vollständig hydratisierten, in ihrem optischen Verhalten ausschließlich durch diese Wechselwirkungskräfte festgelegten Ionen entspricht.

Die systematische Untersuchung dieser Veränderungen in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration sowie Größe, Ladung und Konstitution nichtabsorbierender Zusätze hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

a) Zwischen der ionalen Konzentrationsabhängigkeit des thermodynamischen bzw. konduktometrischen Verhaltens eines hervorgerufenen Ions und der Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebung seiner Absorptionsbanden besteht kein Parallelismus.

b) Die Abstufung der durch Zusatz einfacher, kugelsymmetrischer anorganischer Ionen (Alkali- und Erdalkalihalogenide) hervorgerufenen „Salzeffekte“ zeigt keine Beziehung zu Ladung, Größe und Polarisierbarkeit der zugesetzten Ionen.

c) Der spezifische Einfluß auf Lage und Intensität der Absorptionsbanden beschränkt sich keineswegs auf Ionen von entgegengesetztem Ladungssinn, wie ihn das absorbierende Ion besitzt.

d) Der Einfluß verschiedener Kationen und Anionen ist nicht additiv, sondern für die spezifische Wirkung der einzelnen Salze spielt ihre Solvatationsenergie eine maßgebende Rolle.

e) Zusatz von Nichtelektrolyten ruft Veränderungen der Absorptionsbanden hervor, die von durchaus gleicher Größenordnung sind, wie die durch Salzzusatz bewirkten und die ebenfalls eine weitgehende Parallelität zum Hydratationsgrad der zugesetzten Stoffe aufweisen.

f) Das Gebiet der „optischen Konstanz“ ist für verschiedene Ionen sowie für verschiedene Banden des gleichen Ions verschieden

eng begrenzt. Bei großen organischen Ionen beginnen die optischen Störungen zum Teil schon bei molaren Konzentrationen $c < 10^{-5}$ deutlich bemerkbar zu werden.

g) Die optische Störungsempfindlichkeit der Lösungsbanden, als deren Maß teils der Beginn, teils die Stärke der Abweichungen vom BEERSchen Gesetz im Bereich steilsten Bandenanstiegs gelten kann, ist bei Ionen ähnlicher Konstitution (z. B. Azofarbstoffen) um so stärker, je größer die Ionen sind und je weniger hydrophile Gruppen sie besitzen.

Eine zwanglose Deutung dieser Ergebnisse läßt sich mit Hilfe der bisher gebräuchlichen Vorstellungen über eine „Deformation“ des absorbierenden Ions im COULOMBSchen Kraftfeld der umgebenden DEBYE-HÜCKELschen Ionenwolke nicht geben. Ebenso stößt die Hypothese von der Bildung assoziierter Ionenpaare im Sinne BJERRUMS oder undissoziierter Moleküle im Sinne NERNSTS auf zahlreiche Widersprüche. Man hat vielmehr anzunehmen, daß der optisch analysierbare Zustand in Wasser gelöster Ionen im Gebiet der optischen Konstanz allein durch die Hydratationskräfte und außerhalb dieses Gebietes durch spezifische Störungen dieser Kräfte bedingt ist, die je nach der Natur des untersuchten Ions auf Dipolwirkungen, Induktionseffekte oder auf die zwischen ungeladenen Teilen der Ionen wirksamen Dispersionskräfte, in einzelnen Fällen ($Cr_2O_7^{2-}$ -Ion) auch auf die Mitwirkung homöopolarer Bindungskräfte zurückzuführen sind. Gerade die Messungen an organischen Farbstoffsalzen haben ergeben, daß die in hochverdünnten Lösungen ionendispers gelösten Farbstoffanionen bei steigender Konzentration sich entgegen der COULOMBSchen Abstoßung zu höheren Komplexen zusammenlagern, wobei für den Dispersitätsgrad einerseits die gegenseitige Absättigung ungeladener Molekülteile, andererseits die Besetzung der Moleküloberfläche mit hydratisierbaren Gruppen maßgebend ist. Diese Folgerungen sind vor kurzem auch von anderer Seite bestätigt worden¹⁾. Danach wird das optische Verhalten gelöster Ionen in erster Linie von den Wechselwirkungskräften mit den Molekülen der unmittelbaren Umgebung beherrscht, während, wie die Existenz der „optischen Konstanz“ zeigt, die elektrostatischen Kräfte der Ionenwolke sich im Mittel aufheben, da sie infolge der allseitigen Wirkung nur Momente

¹⁾ SCHEIBE, G., Z. angew. Ch. 50 (1937) 212. SCHEIBE, G., KANDLER, L. und ECKER, H., Naturwiss. 25 (1937) Heft 5.

hoher Symmetrie induzieren können, so daß sie trotz ihrer großen Reichweite optisch nicht bemerkbar werden.

Die Möglichkeit, aus den Veränderungen des Absorptionsspektrums auf die Wirksamkeit verschiedenartiger VAN DER WAALSscher Kräfte zu schließen und somit in die Struktur elektrolytischer Lösungen bzw. von Molekülgemischen näher einzudringen, ließ es aussichtsreich erscheinen, die Beeinflussung von Absorptionsbanden in Lösungsmittelgemischen mit der von uns verwendeten Präzisionsmethode näher zu verfolgen, wobei teils der Einfluß der molaren Zusammensetzung, teils der Einfluß der Temperatur auf Lage und Intensität der Banden zu Aussagen über die Wechselwirkung des absorbierenden Ions mit den verschiedenartigen Lösungsmittelmolekülen führen sollte.

Gerade die Solvatationsvorgänge bei Ionen sind bis heute trotz ihrer Wichtigkeit für die Probleme der Elektrolyttheorie noch weitgehend ungeklärt. In den meisten Fällen wird angenommen, daß es sich um rein elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkung handelt, wenigstens dann, wenn stark polare Lösungsmittel, wie Wasser oder Alkohole, vorliegen. Erst in neuerer Zeit ist darauf hingewiesen worden¹⁾, daß es nicht berechtigt ist, die Mitwirkung VAN DER WAALSscher Kräfte gegenüber diesem Richteffekt völlig außer acht zu lassen. Vielmehr scheint die Solvation ein für das einzelne Ion spezifischer Vorgang zu sein, an welchem verschiedenartige Kräfte je nach der Konstitution der Ionen in verschieden starkem Maß beteiligt sind.

2. Die Struktur von Wasser—Äthanol-Gemischen.

Wie eine Reihe von Untersuchungen in neuester Zeit gezeigt hat²⁾, lassen sich die physikalischen Eigenschaften von Lösungsmittelgemischen keineswegs unter der Annahme deuten, daß bei lückenloser Mischbarkeit der Komponenten in allen Gemischen eine vollkommen homogene statistische Verteilung der verschiedenartigen Moleküle vorliegt. Vielmehr lassen Messungen der Mischungs- und Verdampfungswärmen, der Orientierungspolarisation, der Raum-

¹⁾ Vgl. I; ferner KORTÜM, G., Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Heft 26, 1935. Ulich, H., Z. Elektrochem. **39** (1933) 483. FREDENHAGEN, K., Z. physik. Chem. (A) **152** (1931) 321. ²⁾ Wolf, K. L. und TRIESCHMANN, H. G., Z. ges. Naturwiss. **2** (1935) 1. Wolf, K. L., Z. ges. Naturwiss. **2** (1935) 297. Vgl. ferner: Structure and molecular forces in pure liquids and solutions (Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1 bis 282) und die dort angegebene Literatur.

beanspruchung, der Oberflächenspannung, der Röntgeninterferenzen, der Absorptions- und RAMAN-Spektren darauf schließen, daß in solchen Gemischen eine ausgesprochene Struktur der Flüssigkeit vorliegt, die sich mit Mischungsverhältnis und Temperatur ändert und z. B. in Mischungen polarer mit unpolaren Lösungsmitteln (Alkohole in Hexan) im wesentlichen durch Dipolmoment und Polarisierbarkeit der Komponenten bestimmt ist.

Bedeutend unübersichtlicher liegen allerdings die Verhältnisse, wenn es sich um Gemische zweier Dipolstoffe handelt, und dies gilt noch im besonderen, wenn Wasser bzw. OH-haltige Moleküle als Komponenten auftreten. Wasser sowohl wie die Alkohole gehören zu den „assozierten“ Flüssigkeiten, die sich gegenüber den „normalen“ durch anomal hohen Siedepunkt, hohe innere Reibung, hohe Verdampfungswärme usw. auszeichnen, was nach den heutigen Anschauungen¹⁾ auf eine ausgeprägte „Schwarmstruktur“ zurückzuführen ist. Wasser zeigt außerdem noch eine Reihe besonderer Anomalien, die vor allem in der Druck- und Temperaturabhängigkeit des Volumens und der Viscosität zum Ausdruck kommen und mit der tetraedrischen Ladungsverteilung in der Elektronenwolke des H_2O -Moleküls in Zusammenhang stehen. In flüssigem Wasser nimmt man deshalb bei genügend tiefer Temperatur vorwiegend die Bildung von Schwärmen tridymitähnlicher Struktur an (vgl. Fig. 1), die von elektrostatischen Kräften zusammengehalten werden und mit steigender Temperatur infolge der thermischen Energie mehr und mehr zerfallen.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß, wie aus den Anziehungspotentialkurven der zwischenmolekularen Wechselwirkung hervorgeht²⁾, beim Wasser im Gleichgewichtsabstand der Moleküle der Dispersionseffekt gegenüber dem Orientierungseffekt zwar zurücktritt, aber keineswegs ganz zu vernachlässigen ist, so daß für die

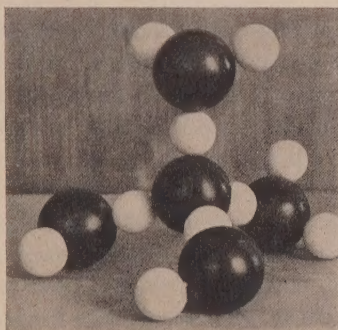


Fig. 1. Tetraedrische Schwarmbildung von Wassermolekülen.

¹⁾ BERNAL, J. D. und FOWLER, R. H., J. chem. Physic **1** (1933) 515. Ulich, H., Z. angew. Ch. **49** (1936) 279. ²⁾ LONDON, F., Z. Physik **63** (1930) 245. Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 22. BRIEGLEB, G., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 105.

Struktur und Eigenschaften des flüssigen Wassers nicht nur elektrostatische, sondern auch quantenmechanische Kräfte eine wesentliche Rolle spielen müssen.

Eine Reihe von Autoren¹⁾ hat die starke Assoziationsneigung des Wassers, der Alkohole, der Fettsäuren usw. auf eine resonanzartige Austauschwechselwirkung des *H*-Kernes zurückgeführt („protonbond“), indem sie annehmen, daß ein dauernder Wechsel des *H*-Kernes zwischen den ungesättigten *O*-Atomen benachbarter Moleküle stattfindet. Nach ONSAGER²⁾ bedingt eine solche *H*-Bindung ein starkes Anwachsen des zugehörigen Partialmoments, was als weitere Ursache für die große Assoziationstendenz der Moleküle mit *OH*-Gruppen anzusehen ist. So wird das Dipolmoment des H_2O -Moleküls in flüssigem Wasser nach der Schätzung ONSAGERS von 1·8 auf $3·0 \cdot 10^{-18}$ vergrößert, und ebenso lassen RAMAN-spektroskopische Untersuchungen³⁾ auf Änderungen der Ladungssymmetrie der polaren Gruppen (Abstands- und Winkeländerungen der Partialmomente) schließen.

Diese Mannigfaltigkeit der Wechselwirkung zwischen *OH*-haltigen und insbesondere H_2O -Molekülen macht eine genaue Beschreibung der Struktur und der zwischenmolekularen Bindungsverhältnisse selbst in den reinen Flüssigkeiten zunächst noch äußerst schwierig, und das gleiche gilt naturgemäß für Mischungen aus Dipolstoffen wie Wasser—Alkohol. Von Interesse ist hier vor allem die Frage, wie weit die Assoziationskomplexe bzw. Schwarmbildungen der reinen Flüssigkeiten gegenüber dem Zusatz der zweiten Komponente stabil sind, d. h. wie vollständig eine wirkliche Mischung der beiden Stoffe eintritt. Während Verteilung und Ordnungszustand von Dipolmolekülen in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Äthanol in Hexan) durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation unmittelbar verfolgt werden kann⁴⁾, existiert eine ähnliche anschauliche Methode für Mischungen zweier polarer Komponenten bisher nicht. Dagegen läßt der Gang zahlreicher physikalischer Eigenschaften der

¹⁾ LATIMER, W. M. und RODEBUSH, W. H., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1419. PAULING, L., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **13** (1928) 359. BELL, R. P. und ARNOLD, M. H. M., J. chem. Soc. London **1935**, 1432. SIDGWICK, N. V., Chem. Soc. Ann. Rep. **30** (1934) 115; **31** (1935) 34. KUMLER, W. D., J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 600. GILLETTE, R. H. und SHERMAN, A., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1135. ²⁾ ONSAGER, L., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1486. ³⁾ Vgl. die Literaturangaben bei BRIEGLEB, G., Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **1937**, 175, Heft 37. ⁴⁾ Vgl. WOLF, K. L., loc. cit.

Gemische mit der molaren Konzentration der Komponenten bereits einige Schlüsse über die Struktur solcher Mischungen zu, und es soll deshalb im folgenden kurz auf das physikalische Verhalten der hier interessierenden Wasser – Äthanol-Mischungen eingegangen werden.

Von vornherein ist zu erwarten, daß für die Wechselwirkung von Äthanolmolekülen untereinander der Dispersionseffekt gegenüber dem Orientierungseffekt stärker hervortritt, als es bei Wasser der Fall ist, was teils auf die sterische Abschirmung des Dipolmoments durch die aliphatische Kette, teils auf die unmittelbare Wechselwirkung der größeren C_2H_5 -Gruppen aufeinander zurückzuführen ist. Weiterhin ist anzunehmen, daß bei der Assoziation zweier Äthanolmoleküle infolge ihrer räumlichen Anisotropie eine Antiparallellagerung der polaren Gruppen erfolgt, während bei Wasser ebenfalls aus sterischen Gründen eine Parallellagerung der Momente unter Vergrößerung des Gesamtmoments energetisch bevorzugt ist. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß in der unverdünnten Flüssigkeit Assoziationskomplexe stöchiometrischer Art vermutlich ihren Sinn verlieren, da sie kontinuierlich in „Molekülschwärme“ übergehen. Der wesentliche Unterschied in der Struktur der reinen Flüssigkeiten liegt deshalb jedenfalls darin, daß eine tetraedrische Koordination der Moleküle zu tridymitähnlichen Anordnungen bei Äthanol im Gegensatz zu Wasser aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Man muß vielmehr annehmen, daß an der Schwarmbildung in reinem Äthanol außer den Wechselwirkungskräften zwischen den OH -Gruppen (Richteffekt, Induktionseffekt, H -Bindung) auch die Dispersionskräfte zwischen den nach außen als Kohlenwasserstoffe wirkenden Doppelmolekülen einen beträchtlichen Anteil haben, mit anderen Worten, daß die Schwarmstruktur des flüssigen Äthanol weniger einheitlicher Natur ist und statt in raumgitterähnlichen Anordnungen in der Verkettung einzelner Dipole und Parallellagerung dieser Assoziationskomplexe zum Ausdruck kommt¹⁾.

Wenn diese Überlegungen zutreffen, so sollte man erwarten, daß ein geringer Zusatz von Äthanol zu Wasser einen wesentlich empfindlicheren Eingriff in die räumliche Struktur der Flüssigkeit darstellt als umgekehrt ein geringer Zusatz von Wasser zu Äthanol, da im ersten Fall die Ausbildung der Tridymitstruktur über größere Be-

¹⁾ Vgl. auch die Unterscheidung von BERNAL, J. D., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 210 zwischen „homodesmic und heterodesmic assoziation“.

reiche nicht mehr möglich ist, während einzelne H_2O -Moleküle offenbar auch in die Assoziationskomplexe des Äthanol eingebaut werden können, ohne daß beträchtliche Änderungen in der zwischenmolekularen Wechselwirkung eintreten. Diese Vermutung wird dadurch

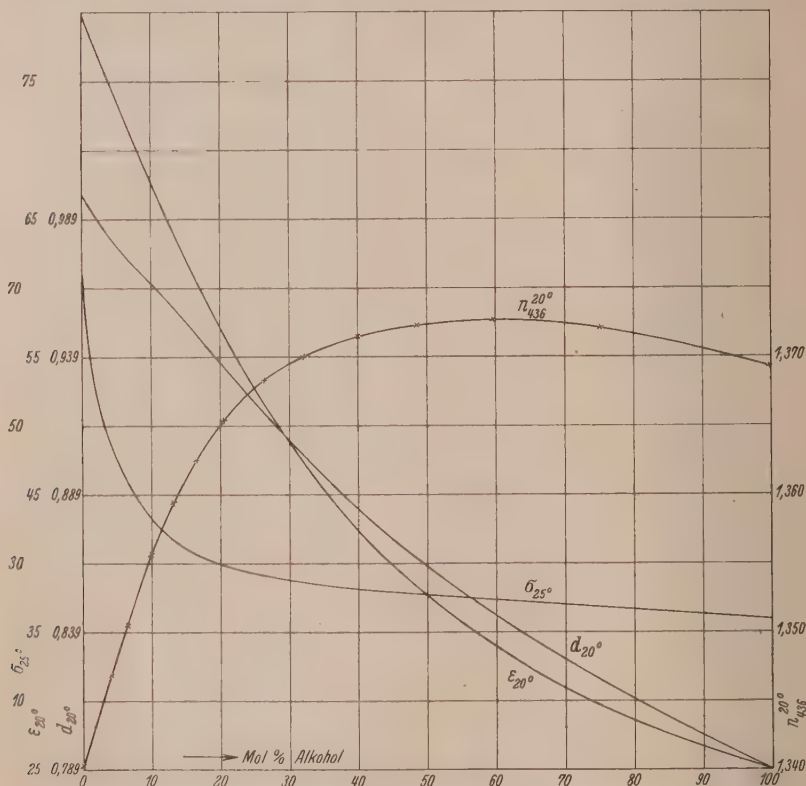


Fig. 2. Dichte d , Brechungsindex n , Dielektrizitätskonstante ϵ und Oberflächenspannung σ von Wasser—Äthanol-Mischungen.

bestätigt, daß fast sämtliche physikalischen Eigenschaften des Wassers bei Zusatz geringer Mengen von Äthanol sehr starke Veränderungen erleiden, während dies umgekehrt nicht der Fall ist. In Fig. 2 ist der Brechungsindex¹⁾, die Oberflächenspannung²⁾, die Dichte³⁾ und

¹⁾ Nach eigenen Messungen (vgl. Tabelle 3). ²⁾ Nach BUTLER, J. A. und WIGHTMAN, A., J. chem. Soc. London 1932, 2089. ³⁾ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN.

die Dielektrizitätskonstante¹⁾ von Wasser—Äthanol-Gemischen in Abhängigkeit vom Molenbruch aufgetragen. Man sieht, daß die Kurven in allen Fällen im Bereich geringer Alkoholkonzentrationen außerordentlich viel steiler verlaufen, als im Bereich kleiner Wasserkon-

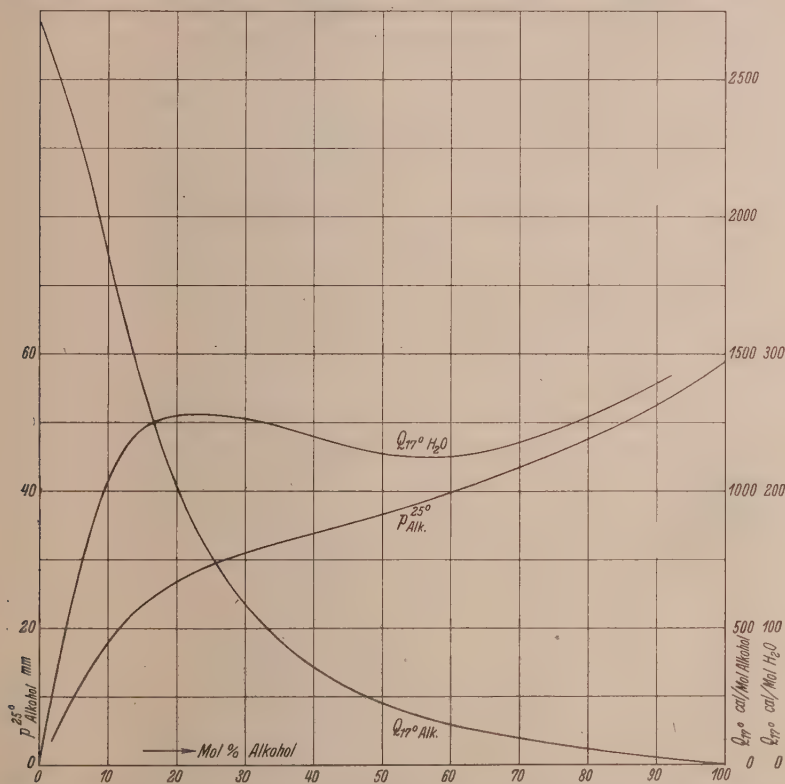


Fig. 3. Mischungswärmen Q , bezogen auf Wasser und Äthanol, und Äthanolpartialdruck p von Wasser—Äthanol-Mischungen.

zentrationen. Ebenso deutet der Verlauf der auf 1 Mol Äthanol bezogenen Mischungswärmen²⁾ und des Äthanolpartialdrucks³⁾ (vgl. Fig. 3) darauf hin, daß gerade im Gebiet kleiner Alkoholkonzentrationen starke „zwischenmolekulare Reaktionen“ beim Mischen statt-

¹⁾ Nach WYMAN, J., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 3292. ²⁾ Nach BOSE, E. und M., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1906**, 306. ³⁾ Nach SHAW, R. und BUTLER, J. A. V., Proc. Roy. Soc. London (A) **129** (1930) 519.

finden, d. h. daß sich die Struktur der Flüssigkeit in diesem Gebiet mit der Konzentration stark ändert¹⁾.

Im Gegensatz dazu ist die auf 1 Mol Wasser bezogene Mischungswärme²⁾ im Bereich von 0 bis 80 Molproz. H_2O von der Konzentration nur wenig abhängig, um im Gebiet kleiner Alkoholkonzentrationen ebenfalls steil abzufallen. Darüber hinaus deutet das Maximum der Kurve darauf hin, daß sich in diesem Bereich vermutlich eine energetisch bevorzugte Mischung minimaler potentieller Energie unter optimaler Absättigung zwischenmolekularer „Nebenvalenzen“ ausbildet, was auch in den Anomalien (Wendepunkten) der Dichtekurve und der auf Äthanol bezogenen Kurve der Mischungswärmen zum Ausdruck kommt. Diese Vermutung erfährt eine sehr weitgehende Bestätigung, wenn man die Abnahme Δv der molaren Raumbesprechung beim Mischen, d. h. die auf 1 Mol Äthanol bezogene Differenz aus den additiven und den (aus gemessenen Dichten berechneten) wahren Mischungsvolumina in Abhängigkeit vom Molenbruch aufträgt (vgl. Fig. 4). Die Kurve zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei etwa 11 bis 12 Molproz. Äthanol, d. h. die Raumbesprechung des Äthanol ist dann am geringsten, wenn in der Mischung etwa 8 Moleküle Wasser auf 1 Molekül Äthanol kommen. Das gleiche gilt für die auf 1 Mol Alkohol bezogene Abnahme der Molepolarisation:

$$\Delta P = \frac{\epsilon_{\text{Äth.}} - 1}{2} \cdot \frac{1}{d_{\text{Äth.}}} \cdot \gamma_{\text{Äth.}} \cdot M_{\text{Äth.}} + \frac{\epsilon_{H_2O} - 1}{\epsilon_{H_2O} + 2} \cdot \frac{1}{d_{H_2O}} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot M_{H_2O}$$

$$\frac{\epsilon_{\text{Misch.}} - 1}{2} \cdot \frac{1}{d_{\text{Misch.}}} (\gamma_{\text{Äth.}} \cdot M_{\text{Äth.}} + \gamma_{H_2O} \cdot M_{H_2O})$$

und der Refraktion NR im langwelligen Spektralbereich³⁾, für die ein entsprechender Ausdruck gilt. In Übereinstimmung mit diesem

Befund zeigt die mittlere Kompressibilität³⁾ $\beta = \frac{1}{v_1} \cdot \frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}$, d. h. die Volumenänderung pro Volumeneinheit und 1 Atm. Druckerhöhung bei derselben molaren Zusammensetzung der Mischung ein Minimum.

Wie diese kurze Übersicht zeigt, wird Äthanol in kleinen Konzentrationen von Wasser offenbar molekulardispers gelöst, und zwar unter beträchtlicher Änderung der Struktur des reinen Wassers,

¹⁾ Vgl. dazu auch BUTLER, J. A. V. (Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 229) über die Wärmetönung und die Änderung der freien Energie und der Entropie bei der Hydratation von Alkoholen.

²⁾ Berechnet nach Angaben von DE LATTEE, G., J. Chim. physique **24** (1927) 289.

³⁾ Nach MOESVELD, A. L. TH., Z. physik. Chem. **105** (1923) 453.

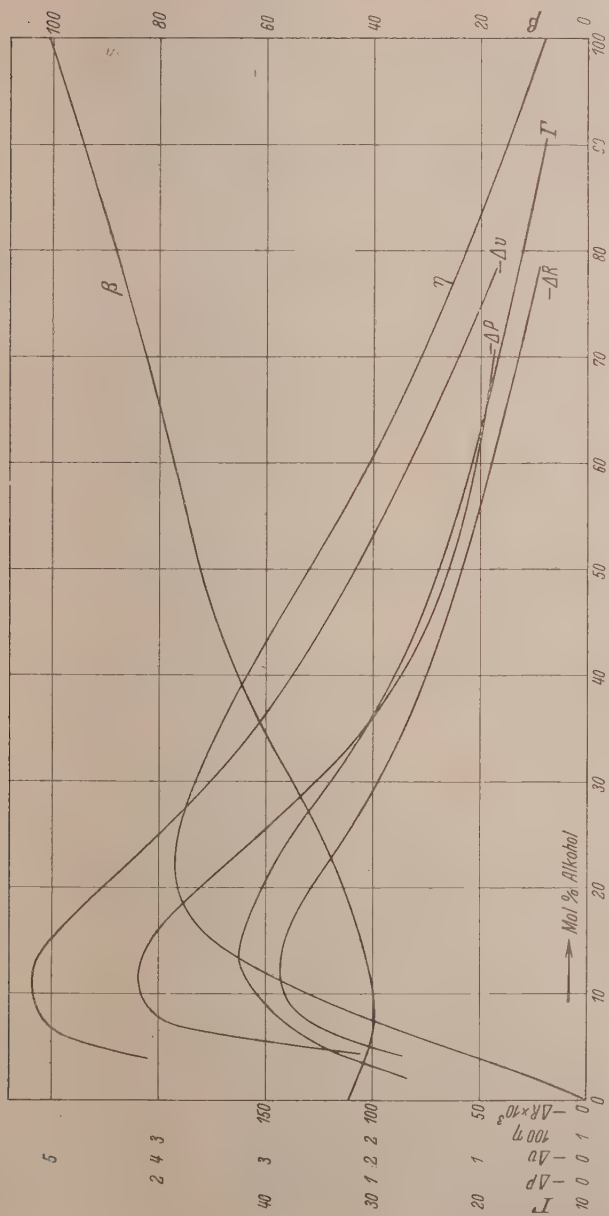


Fig. 4. Viscosität η , Kompressibilität β und mittlerer Äthanolüberschuß T der Oberfläche von Wasser-Äthanol-Mischungen; Abnahme der molaren Raumbearbeitung Δp , der Molpolarisation Δv und der Molrefraktion ΔR beim Mischen, bezogen auf 1 Mol Äthanol.

während bei höheren Äthanolkonzentrationen eine größere Struktur der Flüssigkeit unter teilweiser Erhaltung aus Äthanol bestehender Molekülschwärme möglich erscheint. Dafür spricht auch das Verhalten der Oberflächenspannung. Die in dem steilen Abfall von σ (vgl. Fig. 2) sich äußernde Anreicherung des Äthanols in der Oberfläche deutet darauf hin, daß der Assoziationszustand des Äthanols in der Oberfläche ein wesentlich anderer ist als im Innern der Flüssigkeit¹⁾. Der aus der Oberflächenspannung und dem Partialdruck des Äthanols zu errechnende mittlere Äthanolüberschuß in der Oberfläche²⁾ $\Gamma = A\sigma/RTA \ln p_{\text{Äth.}}$ geht jedoch ebenfalls durch ein Maximum (vgl. Fig. 4), das gegenüber dem Maximum der Volumenkontraktion etwas nach höheren Alkoholkonzentrationen verschoben ist. Danach nähert sich bei höheren Konzentrationen der Assoziationszustand des Äthanols in der Lösung demjenigen in der Oberfläche wieder an.

Schließlich führt auch der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis³⁾ (vgl. Fig. 4) zu ähnlichen Überlegungen. Da Viskositätsmaxima immer dann beobachtet werden, wenn beide Komponenten der Mischung polare Gruppen besitzen⁴⁾, liegt es nahe, sie auf die Bildung von Assoziationskomplexen zwischen den beiden Partnern zurückzuführen, wodurch teils die Größe der beweglichen Teilchen, teils der innere Druck, d. h. die Anziehungskräfte innerhalb der Flüssigkeit, vergrößert werden. TAMMANN und PILLSBURY⁵⁾ konnten im Konzentrationsintervall von 34 bis 43 Gewichtsproz. Äthanol beim Abkühlen die spontane Bildung durchsichtiger Kristalle beobachten, die vermutlich die Zusammensetzung $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$ besitzen. Das bei 20 Molproz. Alkohol liegende Viskositätsmaximum spricht also dafür, daß dieses Viererhydrat auch in Lösung eine gewisse Stabilität besitzt. Ungeklärt bleibt noch die Frage, warum das durch die übrigen Kurven der Fig. 4 wahrscheinlich gemachte Achterhydrat des Äthanols in der Viskositätskurve nicht stärker zum Ausdruck kommt; dies kann mit sterischen Gründen zusammenhängen, worauf ebenfalls TAMMANN schon hingewiesen hat.

¹⁾ Vgl. dazu TRIESCHMANN, H.-G., Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 328.

²⁾ BUTLER, J. A. V. und WIGHTMAN, A., J. chem. Soc. London **1932**, 2089. ³⁾ Nach BINGHAM, E. C. und JACKSON, R. F., Sci. Pap. Bur. Stand. **1917**, Nr. 298. ⁴⁾ Vgl. ERREIRA, J., Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 273. ⁵⁾ TAMMANN, G. und PILLSBURY, M. E., Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 243. Auch die neueren Untersuchungen von J. L. SNOEK (Physik. Z. **35** (1934) 911) zeigen, daß der Solvatationsvorgang unabhängig von der Art der wirkenden Kräfte stets mit einer Viskositätszunahme verbunden ist.

3. Bandenverschiebung als Folge zwischenmolekularer Kräfte.

Die eingangs hervorgehobene Tatsache, daß das optische Verhalten gelöster Ionen im Gebiet der „optischen Konstanz“ ausschließlich durch die Solvatationskräfte bestimmt ist, ließ zunächst erwarten, daß auch bei Ionen für die Lage und Veränderung von Absorptionsbanden ähnliche Gesetzmäßigkeiten auftreten sollten, wie sie bei Molekülen etwa in Abhängigkeit von den polaren Eigenschaften des Lösungsmittels oder von der Temperatur gefunden worden sind. Vor allem die Untersuchungen von RICE¹⁾, SCHEIBE²⁾ und WOLF und seinen Mitarbeitern³⁾ über die Verschiebung der für die CO-Gruppe charakteristischen Absorptionsbande gelöster Ketone durch eine Reihe von Lösungsmitteln gegenüber ihrer Lage in dem unpolaren Hexan haben gezeigt, daß die Größe der Verschiebung einerseits durch das Dipolmoment des Lösungsmittels, andererseits durch die Art des Einbaues der polaren Gruppe (sterische Abschirmung) bestimmt ist. In Lösungsmittelgemischen mit dem Molenbruch 0.5 liegt deshalb das Bandenmaximum nicht in der Mitte zwischen den Lagen, die es in den reinen Komponenten besitzt, sondern nach der Seite der Komponente mit der stärkeren Dipolwirkung verschoben.

Diese eindeutige Zuordnung der Bandenverschiebung zu Dipolmoment und sterischer Abschirmung ist jedoch anscheinend auf wenige besonders günstige Beispiele beschränkt, bei denen es sich um eine direkte Wechselwirkung (Assoziation) der polaren chromophoren Gruppe des absorbierenden Moleküls mit der polaren Gruppe des Lösungsmittels handelt. Neue Untersuchungen von LAUER und Mitarbeitern⁴⁾ über die Lage der Bandenmaxima von Benzol, Naphthalin und Anthracen in verschiedenen Lösungsmitteln haben ergeben, daß die Verschiebung der Banden gegenüber der Lage im Dampfzustand keinerlei Parallelismus mit den polaren Eigenschaften des Lösungsmittels aufweist, sondern daß für die Stärke der Verschiebung die im Lösungsmittel vorhandenen Doppelbindungen eine maßgebende Rolle zu spielen scheinen. Da nach den heutigen Anschauungen in den genannten Verbindungen die „*p*-Elektronenwolke“ des aroma-

¹⁾ RICE, F. O., J. Amer. chem. Soc. **42** (1926) 727. ²⁾ SCHEIBE, G., Ber. dtsh. chem. Ges. **58** (1925) 586; **59** (1926) 1323, 2617; **60** (1927) 1406. Handb. u. Jb. d. chem. Physik **9** (1936) 3/4. ³⁾ WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39. HEROLD, W. und WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 194.
⁴⁾ LAUER, K. und HORIO, M., Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 130. LAUER, K. und ODA, R., Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 851.

tischen Kerns die Rolle des „Chromophors“ übernimmt, handelt es sich in diesen Fällen vielleicht um eine spezifische Art von Resonanzerscheinung. Auch die Messungen von WOLF und Mitarbeitern¹⁾ an Benzolderivaten zeigen zahlreiche Ausnahmen von der obigen Regel, so daß diese jedenfalls keine Allgemeingültigkeit beanspruchen kann.

Da es sich bei den vorliegenden Messungen am Pikrat- und 2,4-Dinitrophenolation um den außerordentlich stark polaren und äußeren Einwirkungen leicht zugänglichen Chromophor der benachbarten O^- - und NO_2 -Gruppe handelt, lag die Annahme nahe, daß wenigstens hier ein ähnlicher Zusammenhang der Bandenverschiebung mit dem polaren Charakter des Lösungsmittels auftreten würde, wie er bei der langwelligen Bande der CO -Gruppe beobachtet wurde. Es wurde deshalb zunächst der Extinktionskoeffizient im Bereich steilsten Bandenanstiegs (436 m μ) in Abhängigkeit von der molaren Zusammensetzung der Äthanol—Wasser-Mischung gemessen.

Die Messung geschah mit Hilfe der früher beschriebenen²⁾ lichtelektrischen Präzisionsmethode unter Berücksichtigung aller zur Erreichung höchster Genauigkeit notwendigen Maßnahmen. Die Präparate waren die gleichen, die zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten benutzt worden waren³⁾, und waren deshalb sehr rein. Sämtliche Messungen einer Reihe wurden am gleichen Tage unter Konstanthaltung aller äußeren Bedingungen durchgeführt, so daß die Genauigkeit der Methode bezüglich der relativen Zahlenwerte voll ausgenutzt wurde. Die einzelnen Lösungen wurden aus der gleichen wässrigen Urlösung des Pikrats bzw. Dinitrophenolats durch Verdünnen mit Äthanol und Wasser hergestellt. Die Konzentration wurde durch Wägung bestimmt unter Berücksichtigung des Luftauftriebes; sie betrug beim Pikrat etwa $5 \cdot 10^{-5}$, beim Dinitrophenolat $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter, so daß die Messungen mit Sicherheit noch im Gebiet der optischen Konstanz lagen⁴⁾. Der Alkaliüberschuß betrug $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Die Temperatur wurde auf $\pm 0.05^\circ C$ konstant gehalten. Zur Spülung der Küvette wurde stets ein Äthanol—Wasser-Gemisch gleicher Zusammensetzung wie die der betreffenden Lösung benutzt.

Die Meßresultate sind in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben und in Fig. 5 dargestellt. Außer dem Extinktionskoeffizienten selbst ist noch der der Refraktion R entsprechende Ausdruck $A = n \cdot \varepsilon / (n^2 + 2)^2$ in Abhängigkeit vom Molenbruch aufgetragen, um den nichtspezifischen Einfluß des Brechungsindex des Lösungsmittels auf die Absorption zu eliminieren⁵⁾. Da der Brechungsindex von Wasser—Äthanol-

¹⁾ WOLF, K. L. und HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201. WOLF, K. L. und STRASSER, O., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 389. ²⁾ KORTÜM, G. und v. HALBAN, H., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 212. ³⁾ Vgl. v. HALBAN, H. und KORTÜM, G., Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 317. SEILER, M., Diss. Zürich 1936. ⁴⁾ Vgl. I. ⁵⁾ Vgl. IV.

Gemischen bei $436\text{ m}\mu$ nicht bekannt war, wurde er mit dem PULFRICH-Refraktometer bei $20'00 \pm 0'05^\circ\text{C}$ gemessen; die Werte sind in Tabelle 3 angegeben und in Fig. 1 mit aufgetragen. Die Konzentration der gemessenen Gemische wurde mittels der Dichte bestimmt. Obwohl

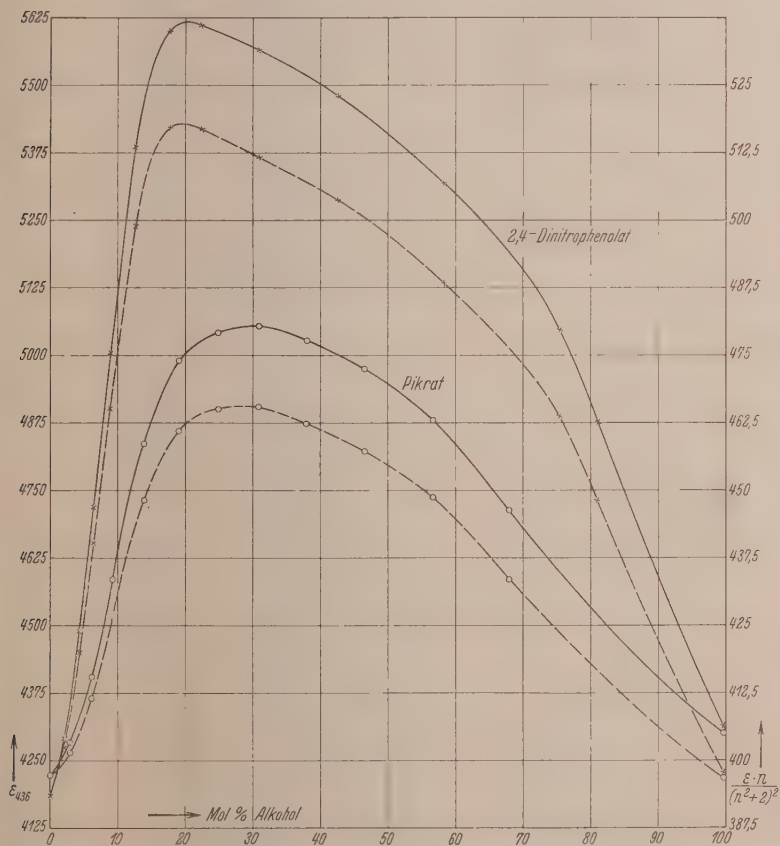


Fig. 5. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom Lösungsmittel.

der nichtspezifische Einfluß des Brechungsindex in diesem Fall beträchtlich ist, wird der Gesamtverlauf der Kurven durch die Korrektur nicht wesentlich verändert; bemerkenswert ist lediglich, daß die Maxima etwas in Richtung kleineren Äthanolgehaltes verschoben werden.

Tabelle 1. Pikrat in Wasser-Äthanol-Gemischen.

Gew.-Proz. Äthanol	Molproz. Äthanol	$\varepsilon_{436}^{20^\circ}$	$n_{436}^{20^\circ}$	$n \cdot \varepsilon / (n^2 + 2)^2$
0	0	4223	1.3403	392.7
7.05	2.89	4284	1.3450	397.1
14.25	6.10	4405	1.3500	407.0
20.74	9.29	4586	1.3548	422.3
29.32	13.96	4835	1.3602	443.7
37.51	19.02	4990	1.3644	456.6
45.86	24.88	5045	1.3677	460.6
53.35	30.90	5055	1.3697	460.9
61.00	37.96	5027	1.3712	457.8
69.03	46.57	4975	1.3722	452.8
77.01	56.73	4882	1.3726	444.2
84.45	67.98	4713	1.3725	428.9
99.90	99.70	4302	1.3693	392.3

Tabelle 2. 2,4-Dinitrophenolat in Wasser-Äthanol-Gemischen.

Gew.-Proz. Äthanol	Molproz. Äthanol	$\varepsilon_{436}^{20^\circ}$	$n_{436}^{20^\circ}$	$n \cdot \varepsilon / (n^2 + 2)^2$
0	0	4186	1.3403	389.3
5.03	2.03	4291	1.3436	398.2
10.42	4.35	4491	1.3473	415.7
15.06	6.49	4721	1.3506	436.0
20.06	8.94	5005	1.3542	461.1
27.06	12.67	5386	1.3590	494.6
35.40	17.65	5601	1.3634	512.9
42.49	22.42	5610	1.3665	512.5
53.33	30.88	5565	1.3697	507.4
65.45	42.57	5481	1.3718	499.0
78.10	58.27	5322	1.3727	484.2
88.70	75.44	5048	1.3721	459.5
92.35	81.02	4876	1.3716	443.9
99.90	99.70	4314	1.3693	393.4

Tabelle 3.

Gew.-Proz. Äthanol	Molproz. Äthanol	$n_{436}^{20^\circ}$
0	0	1.3403
9.80	4.08	1.3469
15.30	6.60	1.3505
22.05	9.96	1.3557
27.70	13.04	1.3594
33.60	16.52	1.3625
39.82	20.56	1.3654
47.80	26.38	1.3683
54.70	32.10	1.3700
63.05	40.03	1.3715
70.70	48.57	1.3723
79.05	59.62	1.3727
88.63	75.30	1.3721
99.85	99.60	1.3693

Das Ergebnis dieser Messungen ist durchaus unerwartet. Während die Extinktionskoeffizienten in reinem Wasser und reinem Äthanol sich nicht wesentlich unterscheiden, steigen sie bei Zusatz von Äthanol zu der wässrigen Lösung außerordentlich steil an, gehen durch ein Maximum und fallen etwas langsamer gegen den Wert in reinem Äthanol wieder ab. Die relative Zunahme des Extinktionskoeffizienten $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ im Maximum der Kurve beträgt beim Pikrat 19·7%, beim 2·4-Dinitrophenolat sogar 34·2% gegenüber dem Wert in reinem Wasser¹⁾. Da sich die Intensitäten der Absorption beim Übergang von Wasser zu Äthanol als Lösungsmittel nicht wesentlich ändern (siehe weiter unten), entspricht einer Zunahme des Extinktionskoeffizienten im ansteigenden Ast einer Bande eine Rotverschiebung, der Abnahme eine Violeterverschiebung des Bandenanstiegs. Der Kurvenverlauf bedeutet daher folgendes: Setzt man der wässrigen Lösung des Ions Äthanol zu, so wird der Bandenanstieg nach Rot verschoben, um bei einer bestimmten, vom Ion abhängigen Äthanolkonzentration wieder eine Verschiebung nach Violett zu erleiden. Diese dem Maximum der Kurve entsprechende Umkehr der Verschiebungsrichtung erfolgt beim Pikration bei etwa 30, beim Dinitrophenolation bei etwa 20 Molproz. Äthanol im Lösungsmittelgemisch.

Um zu prüfen, ob sich dieses Ergebnis im Gesamtverlauf der Absorptionsbande wiederfindet, wurde die Absorption in reinem Wasser, in 99·8%igem Äthanol und in den, dem Maximum der Kurven der Fig. 5 entsprechenden, Lösungsmittelgemischen nach der früher beschriebenen photographischen Methode²⁾ aufgenommen. Die Spektren sind in Fig. 6 und 7 wiedergegeben. Man sieht, daß die Absorptionsbande in dem Lösungsmittelgemisch nicht zwischen den Lagen in den reinen Komponenten, sondern weit außerhalb liegt, und zwar gilt dies für beide Äste der langwelligen Bande, so daß

¹⁾ Die Angabe von PH. GROSS, A. JAMÖK und F. PATAT (Mh. Chem. **63** (1933) 117), daß der Extinktionskoeffizient des Pikrations bei 436 m μ bereits in einer alkoholischen Lösung mit einem Wassergehalt von 0·9 Mol/Liter (entsprechend etwa 2 Gewichtsproz.) den Wert für reines Wasser erreicht und dann konstant bleibt, ist demnach völlig irreführend. Nicht einmal die Angabe trifft zu, daß der Extinktionskoeffizient in absolut alkoholischer Lösung niedriger ist als in wässriger Lösung. Damit werden naturgemäß auch theoretische Folgerungen aus diesem Befund (vgl. GROSS, PH., Acta Physicochimica URSS. **3** (1935) 583) hinfällig.

²⁾ V. HAYBAN, H., KORTÜM, G. und SZIGETI, B., Z. Elektrochem. **42** (1936) 628. Als Spektrograph diente der Hilger E 2, als Lichtquelle eine punktförmige H₂-Lampe (vgl. ALMÄSY, F. und KORTÜM, G., Z. Elektrochem. **42** (1936) 607).

es sich wirklich um eine Bandenverschiebung und nicht nur um Intensitätsänderungen handelt. In der anschließenden kürzerwelligen

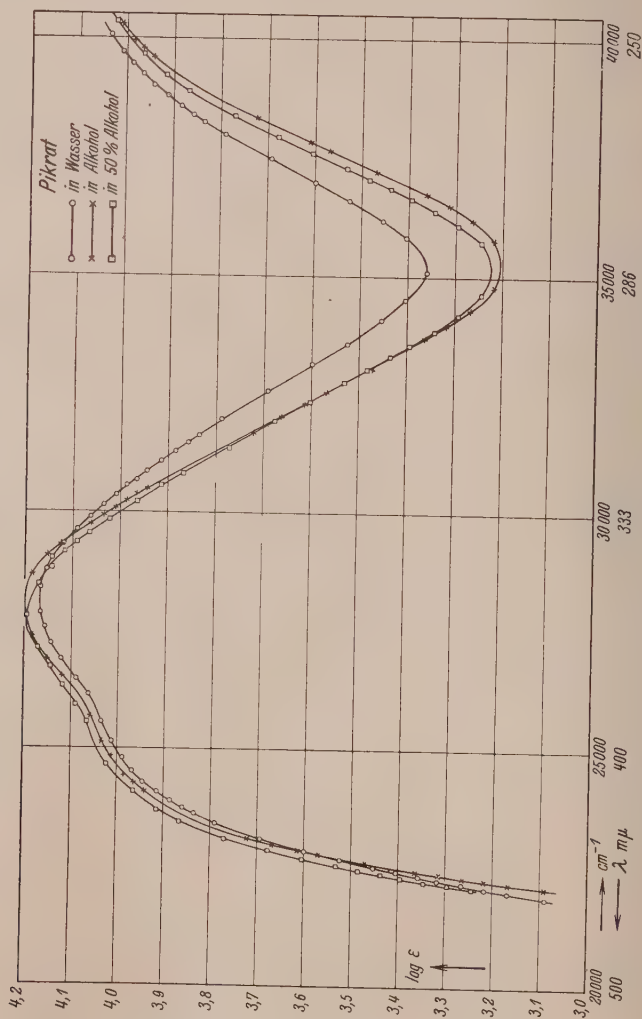


Fig. 6. Absorption des Pikrations in verschiedenen Lösungsmitteln.

Bande liegt dagegen der ansteigende Ast im Lösungsmittelgemisch zwischen den Lagen in den reinen Lösungsmitteln.

Diese Ergebnisse widersprechen zunächst der oben erwähnten Vermutung, daß bei den untersuchten Ionen ein ähnlicher Parallelis-

mus zwischen Lage der Absorptionsbanden und Polarität des Lösungsmittels vorhanden sein könnte, wie er bei der Absorption polarer Moleküle gefunden wurde. Tatsächlich steigen gerade die polaren Eigenschaften des Lösungsmittels beim Übergang von Äthanol zu Wasser offensichtlich ständig an, wie aus den Überlegungen des Abschnittes 2 und insbesondere aus dem Verlauf der DK (vgl. Fig. 2) hervorgeht. Die Beobachtung, daß für die Absorption eines Ions,

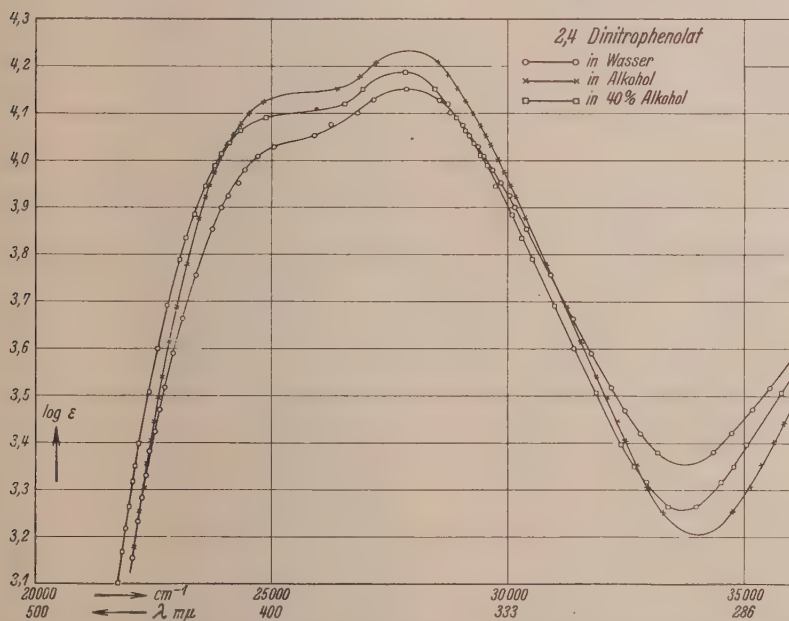


Fig. 7. Absorption des 2,4-Dinitrophenolations in verschiedenen Lösungsmitteln.

bei dem Sitz der Ladung und chromophore Gruppe räumlich aufs engste benachbart sind, die Polarität des Lösungsmittels keineswegs ausschlaggebend ist, bestätigt vielmehr die schon mehrfach hervor gehobene Ansicht, daß für die Wechselwirkung von Ionen und Lösungsmittelmolekülen nicht nur elektrostatische Kräfte eine Rolle spielen, sondern daß VAN DER WAALSSche Kräfte im weitesten Sinne für die Solvation verantwortlich gemacht werden müssen, wobei es vom chemischen Bau der Wechselwirkungspartner abhängt, welcher der verschiedenen Anziehungskräfte der wesentliche Anteil an der „Deformation“ des Ions zufällt.

Über diese allgemeinen Folgerungen hinaus geben aber die Messungen der Fig. 5 die Möglichkeit, in sehr anschaulicher Weise die Solvatationsvorgänge selbst zu verfolgen. Die starken Änderungen, die in der Absorption der wässrigen Lösung bei Zusatz geringer Äthanolmengen auftreten, sind offenbar nur möglich, wenn die Alkoholmoleküle in die erste, das Ion unmittelbar umgebende Solvationssphäre eindringen¹⁾. Die Maxima der Kurven bzw. die zugehörigen, am stärksten nach Rot verschobenen Lagen der Absorptionsbande entsprechen deshalb einem Solvatationszustand, bei dem die Oberfläche des Ions optimal mit Wasser- und Äthanolmolekülen besetzt ist. Dabei ist es charakteristisch, daß das Maximum beim Dinitrophenolation bei kleinerem Äthanolgehalt erreicht wird, als beim Pikration, und daß der Einfluß des Äthanolzusatzes auf die Absorption im ersteren Fall wesentlich stärker ist (steilerer Kurvenanstieg und stärkere Rotverschiebung). Offenbar lagert das Dinitrophenolation, das eine polare Gruppe weniger besitzt, leichter Alkoholmoleküle an, woraus man schließen kann, daß es sich dabei um eine Wechselwirkung der C_2H_5 -Gruppe mit dem Phenylkern auf Grund von Dispersionskräften handelt. Wenn diese Folgerung zutrifft, so zeigen die Versuche, daß auch die Wechselwirkungen nichtabsorbierender Teile oder Gruppen des Moleküls mit der Umgebung sich indirekt in der Absorption des „Chromophors“ recht beträchtlich auswirken können.

Diese Folgerungen werden weiterhin bestätigt, wenn man den Temperatureinfluß auf die Absorption in verschiedenen Lösungsmitteln zur Beurteilung der Solvatationsvorgänge mit heranzieht. Die aus lichtelektrischen Messungen bei 20° und 25° C errechneten Temperaturkoeffizienten der Extinktion bei 436 m μ sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Sie liegen ebenfalls für ein Lösungsmittelgemisch von 30 Molproz. Äthanol nicht zwischen den Werten für die reinen Lösungsmittel, sondern beträchtlich tiefer, und zwar ist auch hier der Effekt beim Dinitrophenolat größer als beim Pikrat. Die bereits früher²⁾ beobachtete hohe Temperaturempfindlichkeit der langwelligen Bande des 2, 4-Dinitrophenolations hatte zu der Vermutung geführt, daß es

¹⁾ Man müßte sonst annehmen, daß schon die depolymerisierende (schwarmauflösende) Fernwirkung der Äthanolmoleküle so starke Wirkungen hervorruft, was bei dem raschen Abfall der zwischenmolekularen Kräfte mit der Entfernung nicht wahrscheinlich ist. ²⁾ Vgl. I, S. 344.

Tabelle 4. Temperaturkoeffizient des ϵ_{436} in Prozent pro Grad, bezogen auf den Wert bei 20° C.

Pikration in Wasser	+0'62	} +0'62
	+0'60	
	+0'64	
Pikration in Äthanol von 99'9 Gewichtsproz.	+0'43	} +0'43
„ „ „ „ 98'5 „	+0'41	
„ „ „ „ 53'4 „	+0'32	
2,4-Dinitrophenolation in Wasser	+0'97	} +0'97
	+0'97	
„ „ Äthanol von 99'9 Gewichtsproz.	+0'78	} +0'80
	+0'82	
„ „ „ „ 94'1 „	+0'74	
„ „ „ „ 53'3 „	+0'49	

sich in Analogie zu den von FRANCK und SCHEIBE¹⁾ untersuchten Halogenionen um ein Elektronenaffinitätsspektrum handelt, für dessen Lage außer der Elektronenaffinität des gasförmigen Ions vor allem die Solvatationswärme des Ions bestimmend ist. Da diese mit steigender Temperatur abnimmt, wird zur Abtrennung des Elektrons weniger Energie gebraucht, d. h. die Absorption reicht nach längeren Wellen. Nach dieser Deutung müßte die Rotverschiebung der Bande durch Temperaturerhöhung dann am geringsten sein, wenn sich die Solvatationswärme nur wenig mit der Temperatur ändert. Dies ist aber dann zu erwarten, wenn die vom Ion ausgehenden Nebenvaleanzkräfte optimal abgesättigt sind, d. h. im vorliegenden Fall in den Lösungsmittelgemischen, was durch die Messungen bestätigt wird.

Es sei schließlich noch kurz auf die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Theorie des Einsalz- und Aussalzeffektes eingegangen. Nach den von DEBYE²⁾ entwickelten Vorstellungen werden sich Moleküle hohen Moments oder hoher Polarisierbarkeit an Stellen hoher Feldstärke, d. h. in der Nähe der Ionen anreichern. Wird deshalb die DK des Wassers durch den Zusatz des Nichteлектроlyten erniedrigt (wie es meistens der Fall ist), so werden hauptsächlich die Wassermoleküle von den Ionen festgehalten, d. h. der Nichteлектроlyt wird ausgesalzen; wird dagegen die DK des Wassers durch den Nichteлектроlyten erhöht, so wird sich dieser in der Nähe der Ionen anreichern, d. h. er wird eingesalzen. Danach wird die Löslichkeitsbeeinflussung im wesent-

¹⁾ FRANCK, J. und SCHEIBE, G., Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 22.

²⁾ DEBYE, P. und MACAULAY, J., Physik. Z. **26** (1925) 22. DEBYE, P., Z. physik. Chem. **130** (1927) 56.

lichen auf elektrostatische Effekte zurückgeführt. Daß dies in vielen Fällen nicht zulässig ist, wurde schon mehrfach hervorgehoben und durch eine Reihe sorgfältiger Messungen belegt¹⁾. Gerade bei größeren Molekülen stellt die Mitwirkung VAN DER WAALSScher und insbesondere von Dispersionskräften für den Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrolyten keineswegs nur eine Korrektur dar, sondern muß vielmehr in erster Linie für die beobachteten Effekte verantwortlich gemacht werden. Diese Auffassung erhält durch die vorliegenden optischen Messungen eine durchaus befriedigende Bestätigung.

¹⁾ Vgl. v. HALBAN, H., KORTÜM, G. und SEILER, M., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 449. SEILER, M., Diss. Zürich 1936. KORTÜM, G., Z. Elektrochem. **42** (1936) 287. Trotzdem hält eine Reihe von Autoren auch in neuester Zeit noch an der Allgemeingültigkeit der DEBYESchen Theorie fest (vgl. GROSS, PH., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 265; ALBRIGHT, P. S. und WILLIAMS, J. W., Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 247), obwohl gezeigt wurde, daß der gleiche Nichtelektrolyt von verschiedenen 1,1-wertigen Salzen schon bei Konzentrationen von etwa 10^{-2} Mol/Liter teils eingesalzen, teils ausgesalzen wird.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität und

Tübingen, Physikal.-chem. Abt. des Chemischen Instituts der Universität.

Über die Dielektrizitätskonstanten amphoterer Elektrolytlösungen. III.

(Anomale Dispersion im Wellenlängengebiet 50 bis 100 [cm]).

Von

Hans Linhart.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 37.)

Die experimentellen Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) von amphoteren Lösungen erstreckten sich bisher auf ein Wellenlängengebiet von langen Wellen bis hinunter zu Wellen von 1 m. Bei den langgestreckten Molekülen der amphoteren Substanzen ließ sich annehmen, daß im Gebiet der längeren Dezimeterwellen das nach der DEBYESchen Dipoltheorie zu erwartende Gebiet der anomalen Dispersion erreicht werden könnte. Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit die DK amphoterer Lösungen nach der zweiten DRUDESchen Methode mit Wellen zwischen 50 und 100 cm Wellenlänge bestimmt. Tatsächlich konnte in diesem Wellenlängengebiet ein Abfall der DK bei allen untersuchten Stoffen festgestellt werden, der aber — bis auf Ausnahmen — nicht gegen die DK des reinen Lösungsmittels Wasser abfällt, sondern im Gebiet von etwa 60 (cm) zu einem Plateau in der Dispersionskurve führt. Die Erklärung des Verlaufes der Dispersionskurve wird mit Hilfe der Vorstellung einer „Struktur der Lösung“ zu geben versucht.

1. Einleitung.

Die Lösungen der amphoteren Elektrolyte enthalten „Zwitterionen“, die nach O. BLÜH¹⁾ als elektrische Dipole von großem elektrischem Moment aufgefaßt werden. Der physikalische Nachweis der Zwitterionen gelingt daher durch Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK) amphoterer Lösungen, welche wegen der Gegenwart der Zwitterionendipole höhere DK als das reine Lösungsmittel aufweisen müssen. Der experimentelle Beweis für die beträchtlichen Erhöhungen der DK amphoterer Lösungen gegenüber der DK des Lösungsmittels ist durch Untersuchungen von BLÜH¹⁾, BLÜH und KROCZEK²⁾, DEVOTO, FRANKENTHAL, I. HAUSSER³⁾, WYMAN u. a.⁴⁾ geliefert worden. Die hauptsächlichsten Messungen wurden mit Hilfe kurzer elektromagnetischer Wellen in einem Bereich von 1 bis 5 m Wellenlänge ausgeführt und lieferten wertvolle Aufschlüsse über die

¹⁾ BLÜH, O., Z. physik. Chem. **106** (1923) 341. ²⁾ BLÜH, O. und KROCZEK, J., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 263, 270. ³⁾ HAUSSER, I., Ber. Heidelberg. Akad. **1935**, 6 Abh. ⁴⁾ Vgl. die Literaturangaben in 2.

Konstitution der amphoteren Substanzen. Die Untersuchungen gewinnen aber neuerdings auch praktisches Interesse, seitdem die Kurzwellen in der Medizin Eingang gefunden haben, weil die biologischen Stoffe meist amphoteren Charakter besitzen¹⁾ und daher spezifische Wirkungen der Kurzwellen und Ultrakurzwellen im biologischen Milieu erwartet werden können, die mit der Zwitterionenstruktur der Eiweißstoffe zusammenhängen. Mit Rücksicht darauf sind von I. HAUSSER auch schon DK-Messungen an Stoffen der Hirn- und Muskelsubstanz vorgenommen worden, welche zwischen 4 und 7 m Wellenlänge eine Abnahme der DK von Lösungen dieser Substanzen zeigten, die aber nicht auf Reibungsdispersion zurückgehen soll. Dispersionsmessungen von MAY und SCHAEFER²⁾ mit Wellen zwischen 1 und 4 m an biologischen Lösungen waren ergebnislos verlaufen.

Hingegen fand I. HAUSSER³⁾ bei einem sehr langen Betain in alkoholischer Lösung ein Gebiet anomaler Dispersion bei etwa 4 m Wellenlänge, das als echter Relaxationsbereich (siehe unten) nach DEBYE⁴⁾ aufgefaßt werden konnte. Ebenso hat SVEN ARRHENIUS⁵⁾ vor kurzem die Relaxationszeit des Proteins Gliadin feststellen können.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. O. BLÜH habe ich im Herbst des Jahres 1934 ebenfalls damit begonnen, die Frequenzabhängigkeit der DK amphoterer Lösungen zu untersuchen, um eine anomale Dispersion festzustellen. Die experimentellen Untersuchungen sind zu Beginn dieses Jahres abgeschlossen worden. Sie wurden ergänzt durch Messungen der DK von B. RAPP und W. KERN, deren Resultate hier mitverwendet werden. Von Anfang an war das Bestreben darauf gerichtet, einen Abfall der DK durch Verwendung möglichst kurzer Wellen festzustellen. Die Messungen erstreckten sich auf schon von mehreren Seiten untersuchte amphotere Stoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe. Bisher war es nicht möglich, Ampholyte von besonders langer Struktur für die Dispersionsmessungen zu erhalten, doch sollen die Untersuchungen in nächster Zeit auch nach dieser Richtung ausgedehnt werden.

2. Anomale Dispersion in Flüssigkeiten und Lösungen¹⁾.

Nach der Dipoltheorie von DEBYE ist eine Abnahme der DK mit immer kürzer werdender Wellenlänge deshalb zu erwarten, weil

¹⁾ BLÜH, O., loc. cit. ²⁾ MAY, E. und SCHAEFER, H., Z. Physik **73** (1931) 452. ³⁾ HAUSSER, I., loc. cit. ⁴⁾ DEBYE, P., Polare Molekeln. 1929.

⁵⁾ ARRHENIUS, S., J. phys. Chem. **5** (1937) 63. ⁶⁾ Literatur z. B. bei ZIEGLER, W., Physik. Z. **35** (1934) 488.

die Dipolmoleküle wegen ihrer Reibung eine bestimmte Relaxationszeit benötigen, um nach Abschalten eines orientierenden elektrischen Feldes aus der geordneten Lage in den Zustand völliger thermischer Unordnung überzugehen. Diese Relaxationszeit ist $\tau = \xi / 2kT$, wobei $\xi = 8\pi\eta a^3$ der Reibungsfaktor ist und die Zeichen die folgende Bedeutung haben: k BOLZMANNsche Konstante, T absolute Temperatur, η Konstante der inneren Reibung, a Molekülradius des kugelförmig gedachten Moleküls. Befindet sich eine aus Dipolmolekülen zusammengesetzte Flüssigkeit in einem elektrischen Wechselfeld, so folgen die Dipole bei geringen Frequenzen den Feldwechseln; von einer gewissen Frequenz ab werden sie aber den schnellen Feldänderungen nicht mehr zu folgen vermögen, ihre Ausrichtung wird nicht mehr stattfinden und damit die DK der Flüssigkeit den optischen Wert $\varepsilon = n^2$ annehmen. Es muß also in einem bestimmten Frequenzbereich, dessen Schwingungsdauer mit der Relaxationszeit der Moleküle annähernd übereinstimmt, einen Abfall der DK von ihrem statischen Wert bzw. dem Wert bei relativ niedrigen Frequenzen zum optischen Wert, d. h. dem Wert bei hohen Frequenzen, geben. Die DEBYEsche Theorie hat sich bei verdünnten Lösungen und einigen reinen Flüssigkeiten durchaus bewährt, sie versagt aber in den Fällen, wo die Flüssigkeiten ausgeprägten Dipolcharakter zeigen, z. B. bei Wasser, den Alkoholen, Nitrobenzol, Glycerin usw. Beim Wasser ist das Gebiet anomaler Dispersion nach der Theorie erst bei etwa einer Wellenlänge von 10 cm zu erwarten, das aber mit ungedämpften elektromagnetischen Schwingungen bisher nicht direkt untersucht worden ist. Nach M. v. ARDENNE, O. GROOS und G. OTTERBEIN¹⁾ ist bei etwa 13 cm Wellenlänge ein Beginn der anomalen Dispersion zu beobachten. Die experimentelle Verfolgung der anomalen Dispersion kann neben der Variation der Frequenz der zur Bestimmung der DK verwendeten Schwingungen auch die Temperaturabhängigkeit der DK und ebenso die Bestimmung der Hochfrequenzverluste mit Hilfe calorimetrischer Methoden heranziehen.

Zu den Erfahrungen, die man an verdünnten Lösungen eines polaren Stoffes (z. B. Nitrobenzol) in einem hochviscosen nichtpolaren Lösungsmittel (z. B. Shellöl) machte²⁾, gehört die Tatsache, daß ein zweimaliger Abfall der DK stattfindet, von welchen der eine im

¹⁾ v. ARDENNE, M., GROOS, O. und OTTERBEIN, G., Physik. Z. **37** (1936) 533.

²⁾ LUTHI, R., Helv. phys. Acta **6** (1933) 139. MÜLLER, W., Ann. Physik **24** (1935) 99.

Dezimeterwellengebiet, der andere im Bereich der Hundertmeterwellen liegt. Auch bei reinen polaren Flüssigkeiten ist auf ein ähnliches Verhalten zu schließen. Ordnet man jedem Abfall eine „Sprungwellenlänge“ (WIEN)¹⁾ zu, für welche der Abfall der DK die Hälfte erreicht hat, so entspricht die Sprungwellenlänge einer bestimmten Molekülsorte mit entsprechender Relaxationszeit; sind zwei (oder mehrere) Sprungwellenlängen vorhanden, so deutet das darauf hin, daß die Substanz nicht einheitlich ist oder Assoziationen auftreten. Auch die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von der Theorie bei reinen polaren Flüssigkeiten können durch das anschauliche Bild von assoziierten Molekülen qualitativ erklärt werden. Dieser „statischen“ Theorie hat MALSCH²⁾ eine „dynamische“ Theorie entgegengesetzt, die auf die Willkürlichkeiten der Annahme von assoziierten Molekülen verzichtet und dafür von der seit jüngerer Zeit aufgedeckten quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten ausgeht³⁾. Die „Assoziation“ ist nach dieser Vorstellung keine bleibende, sondern an Stelle der Annahme einer dauernden Bindung von Molekülen aneinander tritt die Auffassung von einer statistischen Wirkung benachbarter Dipole, die bei entsprechender Orientierung längere Zeit bei einander verweilen, als der gewöhnlichen Relaxationszeit für den Dipol entspricht; neben der Relaxationszeit für die Dipole läßt sich dann von einer Relaxationszeit der Struktur der Dipolflüssigkeiten sprechen.

Ein besonderer Fall liegt dann vor, wenn in einer Lösung die gelösten Moleküle elektrische Dipole von sehr großem elektrischen Moment sind und auch das Lösungsmittel aus Dipolmolekülen besteht. Sind die zwei Molekülararten in ihrer Größe (Gestalt) sehr verschieden, so werden die Sprungwellenlängen für die beiden reinen Stoffe voraussichtlich weit auseinanderliegen. Haben wir z. B. Wasser als Lösungsmittel, so ist, solange wir bei der Untersuchung der DK Wellen von mehr als 15 cm Wellenlänge verwenden, eine Verwechslung mit dem Abfall der DK beim reinen Wasser von der der gelösten Moleküle auszuschließen, wobei wir die gelösten Dipole quasi als im gasförmigen Zustand ansehen. Die Annahme einer scharfen Trennung des Einflusses der Moleküle des Gelösten von den Molekülen des

1) WIEN, M., Physik. Z. **37** (1936) 155. SCHRECK, C., Physik. Z. **37** (1936) 549. 2) MALSCH, J., Physik. Z. **33** (1932) 383; **37** (1936) 849. Ann. Physik **29** (1937) 48. 3) STEWART, G. W., Physic. Rev. **37** (1931) 9. Siehe auch DEBYE, P. und RAMM, W., Ann. Physik **28** (1937) 28.

Lösungsmittels wird dann noch am ehesten möglich sein, wenn die ersteren die DK stark beeinflussen, also z. B. wie im Falle der amphoteren Stoffe eine sehr deutliche Erhöhung der DK gegenüber der DK des Lösungsmittels bewirken. Sehen wir zunächst von der gegenseitigen, zweifellos beachtenswerten gegenseitigen Beeinflussung der zwei Dipolarten voneinander ab, so erhalten wir unter der Annahme, daß der Radius des amphoteren gelösten Moleküls $a = 5 \cdot 10^{-8}$ ist, nach obiger Formel für $T = 300^\circ$ abs. und $\eta = 0.01$ für Wasser (verdünnte Lösung) für die Relaxationszeit: $\tau \approx 0.4 \cdot 10^{-9}$ [sec], welcher eine elektromagnetische Schwingung der Wellenlänge von rund 30 cm entspricht (Schwingungsdauer $t = 2\tau$). Der zu erwartende Verlauf der DK sollte im einfachsten Fall sich so gestalten, daß von dem statischen Wert, der noch bei Wellenlängen von einigen Metern erwartet werden kann, im Gebiet der Dezimeterwellen ein Abfall stattfindet, der zuerst zur statischen DK des reinen Wassers führt. An diesen Wert soll sich dann der Abfall entsprechend der anomalen Dispersion des Wassers anschließen.

Es kann nicht erwartet werden, daß der einfache Ansatz für τ in unserem extremen Falle zu einem richtigen Wert für die Sprungwellenlänge führt; und da die Vermutung naheliegt, daß die möglicherweise vorhandenen Assoziationen, jedenfalls aber Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes untereinander und mit den Molekülen des Lösungsmittels auftreten, die eine Verschiebung der Sprungwellenlängen nach längeren Wellen annehmen lassen, so konnte eine experimentelle Untersuchung im Gebiet der oberen Dezimeterwellen voraussichtlich zu einem positiven Ergebnis führen.

Um diese Frage auch experimentell beurteilen zu können, wurde zuerst mit der von BLÜH und KROCZEK¹⁾ beschriebenen Anordnung die DK einiger amphoterer Lösungen mit einer Welle von 75 cm festgestellt. Die Schwingungen wurden mit einer Röhre in BARKHAUSEN-KURZ-Schaltung erzeugt. Da schon diese orientierenden Versuche einen Abfall der DK gegenüber den DK-Werten bei rund 1 m Wellenlänge, mit der die genannten Autoren gearbeitet hatten, feststellen ließen, so wurde eine neue Anordnung fertiggestellt, mit welcher die DK im Bereich von 50 bis 100 cm untersucht werden konnte. Im folgenden werden die neue Meßanordnung und die mit ihr erhaltenen Resultate mitgeteilt.

¹⁾ BLÜH, O. und KROCZEK, J., Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 263, 270.

3. Meßmethode, Apparat und Meßvorgang.

Zur Bestimmung der DK wurde die zweite DRÜDESche Methode angewendet, die nur kleine Substanzmengen erforderlich macht. In früheren Arbeiten wurde die Apparatur mit Lösungen geeicht, deren DK-Werte von anderen Autoren mit Hilfe anderer Methoden bestimmt worden waren. Da nun in dem hier zur Untersuchung gelangenden Frequenzbereich verläßliche DK-Angaben über Lösungen nicht vorlagen, mußte an eine andere Art der Eichung gedacht werden. Als solche

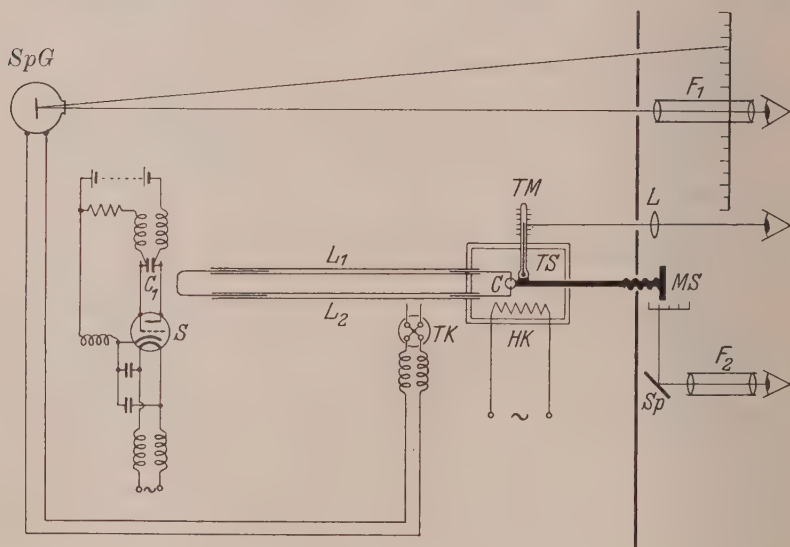


Fig. 1.

wurde die Temperaturabhängigkeit der DK des Wassers herangezogen, da die DK des Wassers, wie oben schon erwähnt, im Wellenlängengebiet 50 bis 100 cm sicher keine Frequenzabhängigkeit aufweist.

Bei der zweiten DRÜDESchen Methode wird ein LECHERSches Drahtsystem, das sich in bestimmten Grenzen in der Länge variieren läßt, durch Verändern der Länge mit einem Sender in Resonanz gebracht. Der Flüssigkeitskondensator befindet sich am Ende des Drahtsystems. Die durch eine Veränderung der Füllung bewirkte Kapazitätsänderung wird durch eine entsprechende Längenänderung des Systems kompensiert. An die Anordnung mußten verschiedene Forderungen gestellt werden. Es mußte eine schnelle Übergangs-

möglichkeit von einer Wellenlänge zur anderen geben und der Flüssigkeitskondensator mußte in einem Thermostaten untergebracht sein, in den das LECHER-System hineingeführt werden konnte, ohne die Veränderung der Drahtsystemlänge zu behindern. Die Verschiebung des Flüssigkeitskondensators mußte möglichst genau erfolgen. Eine Übersicht über die gesamte Anordnung gibt Fig. 1. Dabei bedeuten: S der Sender, L_1 und L_2 die LECHER-Drähte, C der Flüssigkeitskondensator, MS die Mikrometerschraube zu dessen Verschiebung,

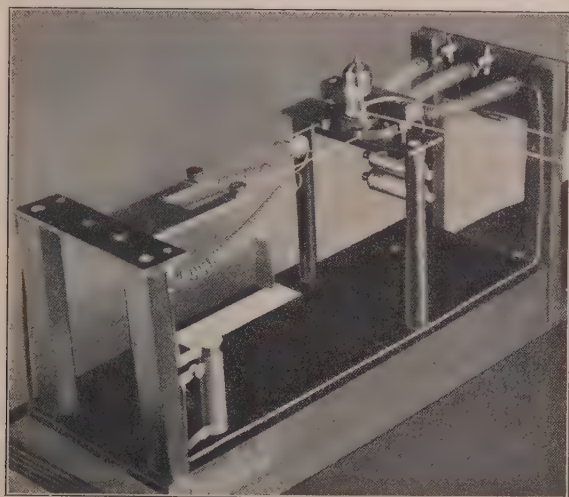


Fig. 2.

TK das Thermokreuz, SpG das Spiegelgalvanometer, TS der Thermostat, TM das Thermometer, HK den elektrischen Heizkörper, F_1 und F_2 Ablesefernrohre. Der Beobachter (der gegen die Apparatur durch eine metallische Wand geschützt war) konnte vom gleichen Platz die Fernrohre und das Thermometer ablesen.

Die Schwingungserzeugung erfolgte mit einer Spezial-Kurzwellentriode von Telefunken DS 1 (Knopfröhre) in Rückkopplungsschaltung (Fig. 2). Der Heizstrom von 0.59 A wurde über einen Transformator dem Wechselstromnetz entnommen. Als Anodenspannung (65 Volt) wurde die Spannung der großen Instituts-Akkumulatorenatterie benutzt, wodurch große Konstanz gewährleistet war. Der Schwingungskreis bestand aus der Röhrenkapazität und den Anoden- und Gitterzuleitungen, welche außerhalb der Röhre durch zwei parallele Drähte von 0.1 cm Durchmesser und maximal 9 cm Länge zu verlängern waren. An diesen

Drähten war eine kleine Kapazität (c_1 in Fig. 1) von etwa 3 cm verschiebbar, so daß der Drahtbügel verschiedene Längen erhielt. Diese Kapazität hatte auf die Frequenz fast keinen Einfluß und diente nur zur Isolation der Anoden- und Gitterspannungen, die nahe an den Kondensatorplatten mittels Hochfrequenzdrosseln zugeführt wurden (vgl. Fig. 2). Der Gitterableitwiderstand betrug 1170 Ohm. Durch Verschieben des Kondensators c_1 auf den Paralleldrähten konnte die Selbstinduktion und somit die Frequenz der Schwingung verändert werden. Es wurden nun vier Stellen ausgewählt, für welche die ausgestrahlte Energie am größten und die Schwingung am stabilsten war. Bei der kürzesten Welle mußte der Kondensator ganz nahe an die Röhre herangeschoben werden. Um rasch und sicher dieselbe Einstellung wiederfinden zu können, waren in die Paralleldrähte Kerben eingefeilt, in welche kleine federnde Stahlreiterchen eingesetzt werden konnten, die als Anschläge für die Halter des Kondensators dienten. — Auch in den Zuleitungen für den Heizstrom und für die Anodenspannung an der Kathode waren Hochfrequenzdrosseln eingeschaltet: die Heizstromzuführungen waren nahe der Röhre durch zwei große Glimmerkondensatoren überbrückt.

Die Bestimmung der vier am Sender einzustellenden Wellenlängen erfolgte mit einem besonderen LECHER-System mit verschiebbarer metallischer Brücke und einem am Ende desselben fest montierten Vakuum-Thermoelement und Galvanometer. Die Wellenlängen hatten die Werte: 52·0, 59·0, 72·5, 92·0 cm, entsprechend den Frequenzen: 5·77, 5·09, 4·14, 3·26 · 10⁸ (Hz). Diese Wellen waren nach einer Einbrenndauer der Röhre von einer Stunde hinreichend konstant; die Änderungen der Wellenlänge betrug nach einer halben Stunde nach Meßbeginn etwa 0·01 %, was berücksichtigt werden konnte.

Bei den DK-Untersuchungen war an den Sender das Meßsystem induktiv angekoppelt. Es bestand aus zwei parallelen Messingröhrchen von etwa 1 m Länge und 3 cm Abstand, in die auf der dem Sender zugewendeten Seite ein U-förmiges Verlängerungsstück aus Messingdraht eingeschoben war. Um bei den verschiedenen Wellenlängen die Abstimmung des LECHER-Systems zunächst grob zu erreichen, wurde dieser U-Draht verschoben, und zwar ebenfalls durch Zuhilfenahme von Leiterchen aus Stahldraht als Anschläge, die in Kerben des Drahtes eingesetzt werden konnten. Die Veränderung der Drahtsystemlänge machte es auch erforderlich, den ganzen Sender in eine neue Lage zu verschieben: dies geschah mittels einer Holzschiene, welche durch eingesteckte Anschläge den Sender immer wieder in die gleiche Lage zum Drahtsystem brachte.

Das zweite Ende des Meßdrahtsystems bestand aus eingeschobenen Kupferdrähten, die in besondere, einen sicheren Kontakt auch bei Feinverstellung verbürgenden geschlitzten Messingkappen (SK in Fig. 3) eingeführt waren. Die freien Enden der Kupferdrähte waren nach unten gebogen (Fig. 3), durchsetzten die obere Abschlußplatte des Thermostaten und waren durch den Flüssigkeitskondensator, der sich vollständig im Thermostaten TS befand, miteinander verbunden. Die Gestalt des Kondensators und der Anschluß an die LECHER-Drähte L_1 und L_2 geht aus Fig. 3 und 4 hervor.

Der Thermostat bestand aus einer Glaswanne von 19 cm Länge, 12 cm Breite und 10 cm Höhe, die oben durch eine Platte aus Pertinax fest verschließbar war. Die Seitenwände waren mit einer 2 cm dicken Lage aus Papierwatte, die auf dünnen

Pertinax aufgeklebt war, umgeben. In der Deckplatte befanden sich Schlitzte, durch die die LECHER-Drähte hindurchgingen. Durch eine weitere Öffnung gingen die Füllrohre des Kondensatorgefäßes hindurch, ebenso das Thermometer. Mittels eines elektrischen Heizkörpers konnte die Temperatur im Innern des Thermostaten bis auf 60°C erhöht werden.

Die DK-Messungen wurden normalerweise bei einer Temperatur von 28°C ausgeführt, so daß man sommers und winters von der Zimmertemperatur unabhängig war. Die Eichung der Apparatur unter Zuhilfenahme der bekannten Temperaturabhängigkeit der DK des Wassers wurde von Zimmertemperatur bis 60°C vorgenommen. Um Anschlußmessungen bei tieferen Temperaturen zu erhalten, wurde an einigen Wintertagen

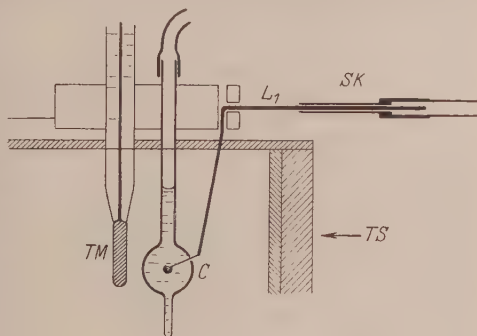


Fig. 3.

im nichtgeheizten Raum bei Temperaturen bis 5°C gemessen. Die Temperaturkonstanz betrug während der Dauer einer Messung 0.2° . Ein durch den Deckel des Thermostaten noch hindurchgehender Rührer gestattete eine Durchmischung der eingeschlossenen Luft. Die Flüssigkeit nahm bei frischer Füllung des Kondensators die Temperatur des Thermostaten in einigen Minuten an, wofür man auch durch die Konstanz des Resonanzmaximums (siehe unten) einen Anhaltspunkt hatte.

Knapp oberhalb des Thermostatendeckels befand sich die Haltervorrichtung für den Flüssigkeitskondensator (Fig. 3 und 5), die aus einer Hartgummiplatte bestand, welche durch zwei Glasstäbe geführt wurde. Mit Hilfe eines dritten Glasstabes (links in Fig. 3), der mit der Mikrometerschraube in Verbindung stand, konnte die Halterung mit dem Kondensator verschoben werden. Eine Gegendruckspirale ließ auch eine Bewegung des Kondensators in umgekehrter Richtung zu. An der Hartgummiplatte war der Flüssigkeitskondensator mit dem Ausblaserohr mit

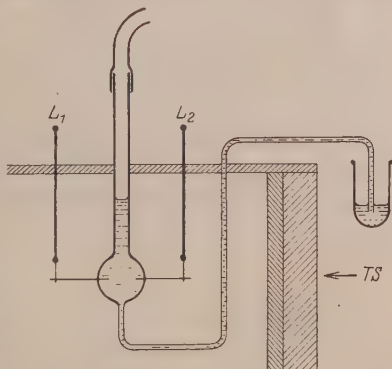


Fig. 4.

Gummischlauch angebracht, ebenso das Thermometer, welches sich mitbewegte. An der Unterseite der Hartgummiplatte befand sich ein größerer mit Samt überzogener Pertinaxdeckel, welcher sich ebenfalls mitbewegte und die Schlitzte im Deckel des Thermostaten dauernd verschlossen hielt. Der Kondensator bestand aus einem kleinen kugelförmigen Glasgefäß von etwa 1 cm^3 Inhalt, in das zwei Platindrähte von 0.4 mm Durchmesser eingeschmolzen waren. Der Ab-

stand der Platinspitzen war 6 mm, die Länge der Drähte auf jeder Seite 4 mm (Fig. 4). Der Zu- bzw. Abfluß des Kondensators bestand aus einer Kapillaren (Fig. 4). Das Füllen des Kondensators erfolgte durch Eintauchen des freien Kapillarendes in ein kleines Gefäß mit Flüssigkeit. Es strömte dann Flüssigkeit in den Kondensator, bis die Niveaus außen und innen gleich hoch waren. Damit war auch eine bestimmte Füllhöhe immer gegeben. Das Entleeren des Kondensators erfolgte durch Ausblasen mit Hilfe des nach oben gehenden Rohres mit einem Gummischlauch. Zwischen zwei Messungen wurde der Kondensator mit destilliertem Wasser ausgespült. Um ein rasches Auswaschen und Umfüllen zu erzielen, wurde

neben dem Thermostaten eine drehbare Vorrichtung für zehn Gläschen angebracht, die auch gehoben und gesenkt werden konnte (Fig. 5).

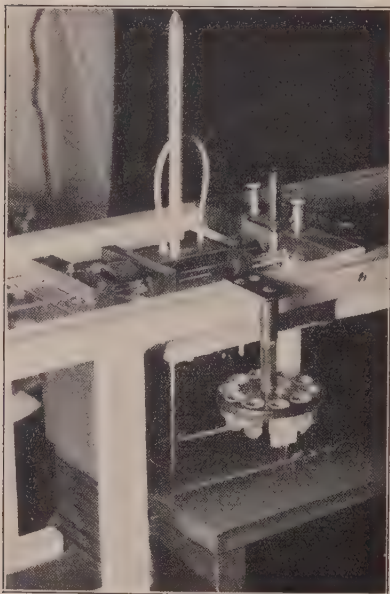


Fig. 5.

Umstellung des Systems auf eine andere Wellenlänge mußte deshalb auch das Thermoelement in eine neue Lage gebracht werden, die entsprechend markiert war.

Die Aufnahme einer Resonanzkurve erfolgte, nachdem der Sender seine Konstanz erreicht hatte und der Flüssigkeitskondensator einige Zeit gefüllt war, indem der Kondensator aus seiner Ausgangsstellung, die einer flachen Stelle der Resonanzkurve entsprach, mit Hilfe der Mikrometerschraube verschoben wurde. Der Vorschub des Kondensators erfolgte immer um gleiche bestimmte Beträge. An den Haltepunkten wurde das Galvanometer abgelesen. Meist wurden auf dem ansteigenden und abfallenden Ast der Resonanzkurve je vier Punkte

Als Indikator für die Schwingungen diente ein Vakuum-Thermoelement von Chauvin-Arnoux (Paris), in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske mit innerem Widerstand 60 Ohm und Vorschaltwiderständen von 100 bis 5000 Ohm, je nach der angezeigten Energie, welche von der Einstellung des Senders auf eine bestimmte Wellenlänge abhängig war. Die Galvanometerauslässe waren so eingestellt, daß bei Füllung des Kondensators mit doppelt destilliertem Wasser der Ausschlag über die ganze Skala ging. Der Abstand Galvanometer—Ablese-skala betrug etwa 4 m. Das Thermo-element war gegen direkte Strahlung vom Sender durch ein Metallgehäuse abgeschirmt, aus welchem nur zwei kurze Antennendrähte hinausragten, welche an das LECHER-System in einem Spannungsbauch angekoppelt wurden. Bei

gemessen und auch das Resonanzmaximum abgelesen. Aus den acht Meßpunkten wurde das Resonanzmaximum dann noch genauer festgelegt. Die Resonanzkurven waren vollkommen symmetrisch. Die Lage des Resonanzmaximums für eine Lösung, deren DK bestimmt werden sollte, wurde verglichen mit den Lagen für doppelt destilliertes Wasser, welche knapp vor und nach der Lösung beobachtet wurden. Auf diese Weise gelang auch die Berücksichtigung einer Änderung der Wellenlänge während der Messung, indem ein Mittelwert der beiden Resonanzstellen für Wasser angenommen wurde.

Bei der Eichung unter Zuhilfenahme der Temperaturabhängigkeit der DK des Wassers blieb das Wasser ständig im Kondensator und es wurde in Richtung steigender Temperaturen gemessen. Die Einzelmessungen lagen um etwa 15 Minuten auseinander und der Gang der Wellenlänge wurde durch Vorversuche festgestellt und berücksichtigt.

Die Lösungen wurden durch Einwägen aus dem doppelt destillierten Wasser hergestellt, welches auch als Vergleichssubstanz diente. Ein und dieselbe Lösung wurde nacheinander bei den vier Wellenlängen untersucht, wobei, wie schon erwähnt, zwischen die Messungen der Lösungen solche mit reinem Wasser zwischengeschoben wurden. Bei Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Lösungen wurde in gleicher Weise vorgegangen, indem Wasser-Lösung-Wasser bei einer konstanten Temperatur beobachtet, dann die Temperatur im Thermostaten gesteigert und wiederum nach Einstellung konstanter Verhältnisse eine dreifache Messung vorgenommen wurde.

Zur Berücksichtigung der verschieden starken Dämpfung der Resonanzkurven, welche durch die Lösungen gegenüber den Resonanzkurven des Wassers auftrat, wurde in gleicher Weise wie von BLÜH und KROCZEK¹⁾ vorgegangen, indem für jede Wellenlänge besonders eine Dämpfungskurve aufgenommen wurde. Diese Kurve wurde mit Hilfe von sehr verdünnten Salzsäurelösungen hergestellt und die Verschiebungen der Resonanzmaxima gegen diese Kurve bestimmt. Die Höhen der Resonanzmaxima waren auch für immer gleichmäßig hergestelltes Wasser etwas verschieden, was auf verschiedene Intensität des Senders zurückging, so daß auf einen konstanten Ausschlag für Wasser jedesmal umgerechnet wurde. Die gesamte Korrektur der Verschiebungen der Resonanzmaxima in bezug auf die Dämpfungs-

¹⁾ BLÜH und KROCZEK, loc. cit.

kurve war aber nur sehr gering, weil wir es nur in Ausnahmen mit Lösungen von beachtlicher Leitfähigkeit zu tun hatten.

Den Eichkurven wurden z. B. die folgenden DK-Werte nach DRUDE zugrunde gelegt: $7^{\circ}\text{C}:85$, $24^{\circ}5':78.4$, $28^{\circ}:77.2$, $35^{\circ}:74.9$, $45^{\circ}:71.6$, $60^{\circ}:67$. Einer Verschiebung des Flüssigkeitskondensators bzw. des Resonanzmaximums um $d=1\text{ mm}$ entsprach annähernd eine Veränderung der $\text{DK}:\Delta\varepsilon \approx 1$. Die Steilheit der Eichkurven ($\Delta\varepsilon-d$) nahm mit größer werdender Wellenlänge ab. Die Eichkurven waren in unserem Meßbereich fast gerade Linien.

4. Experimentelle Anordnung für $\lambda = 315\text{ [cm]}$.

VON BERTHOLD RAPP und WERNER KERN.

Um den Verlauf der ganzen Dispersionskurve besser beurteilen zu können, wurde eine Anordnung zur DK-Bestimmung bei einer Wellenlänge von 315 cm gebaut. Diese Wellenlänge war groß genug, um die Annahme berechtigt erscheinen zu lassen, daß amphotere Substanzen von kleinerem Durchmesser, wie z. B. Glykokoll, in diesem Wellenlängenbereich noch keine anomale Dispersion zeigen, so daß dieser Stoff als Eichsubstanz verwendet werden kann. Es kam wieder die zweite DRUDESche Methode zur Anwendung. Zur Schwingungserzeugung diente eine Philipsröhre TC 04/10 in Rückkopplungsschaltung, welche mit einer Anodenspannung von 250 Volt und bei einem Gitterstrom von 38 mA betrieben wurde. Der Heizstrom betrug 1.1 A . Die Welle wurde mit einem besonderen, 10 m langen LECHERschen Drahtsystem mit Hilfe von Thermoelement und Galvanometer gemessen. Die Ankopplung des eigentlichen Meßsystems an den Sender erfolgte induktiv. Zur Verkürzung des Systems, das etwa 150 cm lang war, wurde am Ende parallel zum Flüssigkeitskondensator, der dem von BLÜH und KROCZEK¹⁾ verwendeten nachgebildet war, ein Plattenkondensator von etwa 2 [cm] Kapazität in der Anfangsstellung verwendet. Die eine Platte dieses Kondensators ließ sich mit einer Mikrometerschraube fein verstellen und so das System auf Resonanz bringen. Zum Nachweis derselben diente wiederum das erwähnte Thermoelement mit Spiegelgalvanometer.

Die Eichung der Apparatur erfolgte mit Glykokoll-Lösungen, da für diese Substanz anomale Dispersion noch nicht angenommen werden kann und auch noch Linearität zwischen Konzentration der Lösung und DK-Zunahme besteht. Als Eichwert wurde der von

¹⁾ BLÜH und KROCZEK, loc. cit.

HAUSSER¹⁾ bestimmte angenommen, nämlich für die molare Konzentration $c=1$: $\Delta\epsilon=30$. Es wurden auch mit dieser Anordnung vollständige Resonanzkurven aufgenommen und die Verschiebungen der Resonanzmaxima gegen Wasser bzw. gegen eine *HCl*-Dämpfungskurve aufgenommen. Die mit dieser Anordnung erhaltenen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen und Abbildungen mitverwertet.

5. Ergebnisse der Messungen.

Die Resultate der mit den beiden beschriebenen Anordnungen ausgeführten Messungen sind in den nachfolgenden drei Tabellen und den entsprechenden Abbildungen wiedergegeben. Tabelle 1 faßt die eigentlichen Dispersionsmessungen zusammen. Sie zeigt die Abhängigkeit des DK-Zuwachses für die in der ersten Spalte stehende molare Konzentration. Unter der (hier nicht mehr erfüllten) Annahme, daß $\Delta\epsilon$ mit der molaren Konzentration streng linear verläuft, sind für $c=1$ die DK-Zunahmen ($\Delta\epsilon$) berechnet und neben die direkt aus Messungen gewonnenen Zahlen in Klammer gesetzt. In Tabelle 1 sind auch die Meßwerte von DEVOTO und BLÜH und KROCZEK für $\lambda=100$ (cm), von RAPP und KERN für $\lambda=315$ (cm) und von HAUSSER für $\lambda=400$ (cm) eingetragen. Außer den amphoteren Stoffen sind noch Harnstofflösungen und Quecksilbercyanidlösungen gemessen worden, für welche die Resultate in die Tabelle 1 mit aufgenommen wurden.

Was die Abhängigkeit der DK bzw. der Zuwächse $\Delta\epsilon$ von der Konzentration der Lösungen anbelangt, so wurde dieses Verhalten nur bei Glykokoll und Glycyl-Glycin untersucht. BLÜH und KROCZEK hatten schon bei $\lambda=100$ (cm) gefunden, daß bei Sulfanilsäurelösungen und *m*-Aminobenzoesäure eine vollständige Linearität nicht besteht, und dieses Ergebnis wird hier für noch kürzere Wellen bestätigt. Wie man aus Fig. 6 für Glykokoll entnehmen kann, tritt mit kleiner werdender Wellenlänge eine immer stärker werdende Abweichung von der Linearität auf. Dasselbe Verhalten zeigt Glycyl-Glycin (Fig. 7). Aus diesem Grunde erscheint es in diesem Wellenlängen gebiet nicht mehr möglich, eine Umrechnung

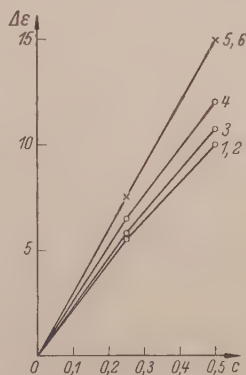


Fig. 6. Glykokoll.

- 1 $\lambda=52$ cm. 2 $\lambda=59$ cm.
3 $\lambda=72$ cm. 4 $\lambda=92$ cm.
5 $\lambda=315$ cm. 6 $\lambda=400$ cm.

1) HAUSSER, loc. cit.

Tabelle 1. Temperatur 28° C. c molare Konzentration. λ Wellenlänge in cm.

Stoff	c	$\lambda = 52.0$	59.0	72.5	92.0	100	315	400
Glykokoll	0.25	5.6 (22.4)	5.6 (22.4)	5.7 (23.0)	6.4 (25.5)	(26)	(30)	(30)
Valin	0.5	10.0 (22.0)	10.0 (20.0)	10.8 (21.6)	12.1 (24.2)	(26)	(30)	(30)
Leucin	0.34	6.8 (20)	6.8 (20)	7.2 (21.2)	8.4 (23.8)	(27)	(40?)	
	0.153	2.4 (15.7)	2.9 (19)	3.0 (19.6)	3.6 (24.5)	(25)	(27)	
Glycyl-Glycin	0.125	7.4 (59.5)	7.5 (60.0)	7.8 (63.0)	9.2 (74)	(70)	(80)	(80)
	0.25	13.0 (52.0)	13.2 (52.8)	13.9 (56.0)	16.8 (67.0)	(70)	(80)	(80)
Leucyl-Glycyl-Glycin . .	0.175	6.5 (37)	8.3 (47.5)	10.0 (57.0)	14.0 (76.5)	(54?)	(110)	
Sulfanilsäure	0.047	3.5 (74)	3.4 (73)	3.6 (78)	4.5 (96)	(100)	(300)	
<i>m</i> -Aminobenzoesäure . .	0.02	0.6 (30)	0.6 (30)	0.7 (35)	1.2 (60)	(100?)	(70)	
Harnstoff	2.5	6.0 (2.4)	5.9 (2.4)	6.5 (2.6)	7.5 (3.0)	(3.4)		
Hg(CN) ₂	2.16	- 1.0 (- 6)	- 1.2 (- 7.6)	- 1.3 (- 8.2)	- 1.5 (- 9.5)			

Tabelle 2. Wellenlänge 72 cm. Temperatur 28° C.

Gemische	c	$\Delta \epsilon_{\text{exp.}}$ des Gemisches	$\Delta \epsilon_{\text{exp.}}$ einzeln	$\Delta \epsilon_{\text{ber.}}$ aus den Einzelwerten
1. Glykokoll.	0.25	8.5	5.7	8.7
Leucyl-Glycyl-Glycin. .	0.044		3.0	
2. Glykokoll.	0.125	7.2	2.85	7.25
Leucyl-Glycyl-Glycin. .	0.065		4.4	

auf die einfach molare Konzentration vorzunehmen. Das gilt selbstverständlich auch für andere amphotere Lösungen, und in den folgenden Abbildungen sind deshalb die Konzentrationen der Lösungen so angegeben, wie sie gemessen wurden. Diese Beobachtung läßt auf eine Beeinflussung der Zwitterionendipole untereinander schließen. Da aber offenbar ein frequenzabhängiger Effekt vorliegt, kann es sich nicht um eine starre Bindung von Zwitterionen handeln.

Um auch gegenseitige Beeinflussungen von verschiedenen Zwitterionen zu beobachten, unterzogen wir ein Gemisch von Glykokoll und Leucyl-Glycyl-Glycin der Untersuchung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 für zwei verschiedene Konzentrationen wiedergegeben. Wie man sieht, ist die gegenseitige Beeinflussung verschiedenartiger Zwitterionen geringer als die gleichartiger. Die großen Leucyl-Glycyl-Glycin-Ionen dürften selbst eine lockere Bindung mit den Glykokollionen nicht eingehen.

Die Wellenlängenabhängigkeit der DK ist in den folgenden Fig. 8 bis 11 dargestellt. Nähere Angaben sind den Beschriftungen der Abbildungen zu entnehmen. Das auffallende bei den amphoterer Stoffen ist das Auftreten einer starken anomalen Dispersion, die sich schon im Wellenlängengebiet von 1 (m) deutlich bemerkbar macht, ebenso aber, daß der Abfall nicht zu dem Grenzwert der DK für Wasser zu gehen scheint, sondern bei etwa 60 (cm) Wellenlänge in ein Bereich von konstanter DK übergeht. Nach diesem Plateau der Dispersionskurve muß es bei kürzeren Wellen wiederum ein abfallendes Kurvenstück geben, welches etwa bei 15 (cm) auf die DK des reinen Wassers führen muß, da ja von dort ab die Abnahme der DK des reinen Wassers zu erwarten ist. Beim Leucin (Fig. 8) ist eine Andeutung für den weitergehenden Abfall schon zu beobachten, und beim Leucyl-Glycyl-Glycin ist ein deutlicher Abfall nach einem kurzen Zwischenstück festzustellen. Ganz besonders groß ist der Abfall bei der Sulfanilsäure (Fig. 10), bei welcher auch überhaupt die große DK-Zunahme bei verhältnismäßig kleiner Konzentration bemerkenswert ist.

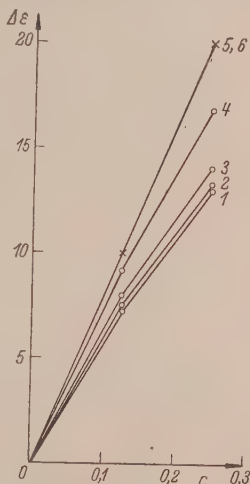


Fig. 7. Glycyl-Glycin.

1 $\lambda = 52$. 2 $\lambda = 59$.

3 $\lambda = 72$. 4 $\lambda = 92$.

5 $\lambda = 315$. 6 $\lambda = 400$.

Für den ersten Abfall würde etwa eine Sprungwellenlänge von 75 (cm) anzunehmen sein, und zwar annähernd für alle untersuchten Lösungen gleich. Rechnet man nach der einfachen DEBYESchen Be-

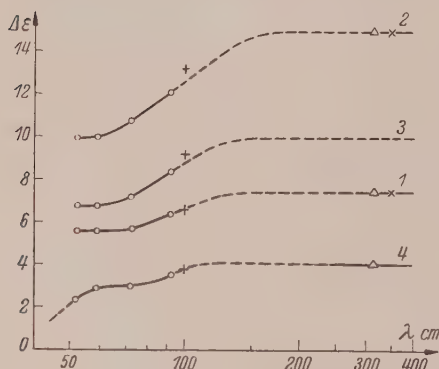


Fig. 8.

- 1 Glykokoll, $c=0.25$. 2 Glykokoll, $c=0.5$.
3 Valin, $c=0.34$. 4 Leucin, $c=0.153$.

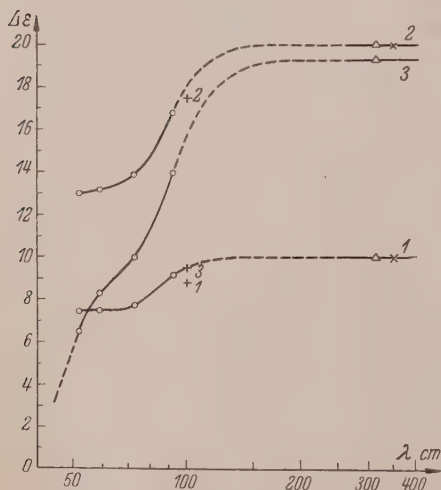


Fig. 9.

- 1 Glycyl-Glycin, $c=0.125$.
2 Glycyl-Glycin, $c=0.25$.
3 Leucyl-Glycyl-Glycin, $c=0.175$.

ziehung für die Relaxationszeit den Durchmesser des Moleküls aus, indem man für die Konstante der inneren Reibung $\eta=0.01$ die des Wassers setzt, so erhält man den Wert: $2a=14 \cdot 10^{-8}$ (cm). Dieser Durchmesser scheint zumindest für die kurzen Zwitterionendipole zu groß zu sein, wenn man ihn mit andersartig erhaltenen Werten vergleicht. Der Durchmesser eines Glykokollmoleküls dürfte mit rund $6 \cdot 10^{-8}$ (cm) anzunehmen sein¹⁾, das würde bedeuten, daß anomale Dispersion der Glykolösungen erst bei viel kürzeren Wellen eintreten sollte, freilich vorausgesetzt, daß die Theorie in der einfachen Form überhaupt angewandt werden kann. Die nächstliegende Annahme, um diese Unstimmigkeit aufzuklären, besteht darin, für die Konstante der inneren Reibung einen größeren Wert anzunehmen, als wir es getan haben. Bei Lösungen von Nitrobenzol in Lösungsmitteln mit größeren Molekülen mußte man, um den Molekülradius in richtiger Größenordnung zu erhalten, für η einen $1/10$ mal

¹⁾ Siehe z. B. COHN, E. J., Ann. Rev. Biochem. 4 (1935) 93.

kleineren Wert einführen, während wir hier umgekehrt ein etwa 10faches η einsetzen müssen, um zu richtigen Molekülradien zu gelangen. Es erscheint aber durchaus verständlich, daß die Reibung der Zwitterionen an den Wassermolekülen wesentlich größer ist als die der Wassermoleküle aneinander.

Beachtet man die Kurvenverläufe mit Rücksichtnahme auf die chemischen Strukturformeln der amphoteren Substanzen, so kommt

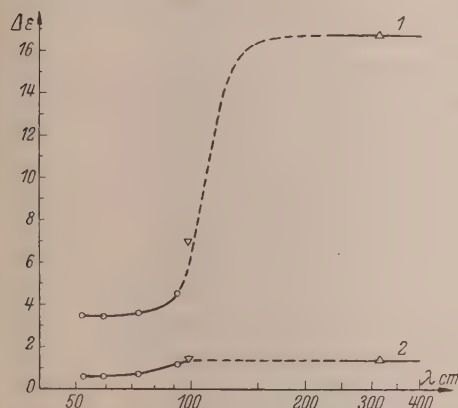


Fig. 10.

1 Sulfanilsäure, $c = 0.047$.2 *m*-Amidobenzoessäure, $c = 0.02$.

man zu folgendem Ergebnis. Glykokoll und Valin, die sich verhältnismäßig wenig unterscheiden, zeigen auch im

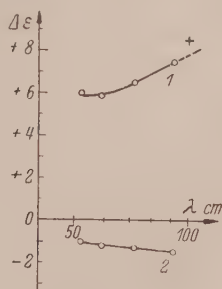


Fig. 11.

1 Harnstoff, $c = 2.5$.2 $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $c = 0.16$.

Kurvenabfall ein ganz ähnliches Verhalten. Auch das Glycyl—Glycin ist vom gleichen Typus, d. h. die Dipollänge entspricht annähernd der ganzen Moleküllänge und es sind keine angehängten „Ballast“-Ketten vorhanden. Zu bemerken wäre, daß wir bei Glykokoll und Glycyl—Glycin keine genaue Verdopplung der $\Delta\epsilon$ für $c = 1$ bei den Meterwellen vorfinden, also der annähernden Verdopplung der Moleküllänge keine Verdopplung des elektrischen Moments entspricht.

Strukturformeln.

Glykokoll $(\overset{+}{\text{NH}}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$

Valin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot (\overset{+}{\text{NH}}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^-$

Leucin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\overset{+}{\text{NH}}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}^-$

Glycyl—Glycin $(\overset{+}{\text{NH}}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$ COO^-

Leucyl—Glycyl—Glycin $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\overset{+}{\text{NH}}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{NH}) \cdot \text{CH}_2$

Die beiden Substanzen, welche einen zweiten Abfall bei der Wellenlänge 50 (cm) zeigen, sind Leucin und Leucyl—Glycil—Glycin, welche beide durch eine „Ballast“-Kette ausgezeichnet sind. Durch diesen Ausdruck ist schon angedeutet, daß wir annehmen, daß bei der Drehung des Dipols die nicht zum Dipol dazugehörnde Seitenkette bzw. Verlängerung mitbewegt werden muß, was einen bedeutenden Reibungswiderstand bedeutet. Daher offenbar der schnelle Abfall bei dem langen Leucyl—Glycil—Glycin und die Andeutung für den zweiten Abfall der Dispersionskurve beim Leucin.

Wenn wir annehmen wollen, daß der erste Abfall der DK-Zuwächse bei $\lambda = 75$ (cm) nicht auf die nackten Zwitterionen zurückzuführen ist, sondern auf größere Teilchen, so entsteht die Frage, ob es sich um Assoziationen handelt oder um eine lockere Gruppenbildung mit einer gewissen Struktur oder nur um eine Hydratation des einzelnen Zwitterions mit einer Wasserhülle. Daß eine frequenzabhängige gegenseitige Beeinflussung der Zwitterionen vorhanden ist, zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der $\Delta\epsilon$ (Fig. 6 und 7), welche aber die starre Assoziation ausschließt. Die Versuche zeigten, daß die Sprungwellenlänge für die meisten der untersuchten Stoffe den gleichen Wert hat; das läßt die Annahme zu, daß in den wässrigen Lösungen der Aminosäuren sich Teilchen ausbilden, die von annähernd gleichem Umfang sind, unabhängig von der Art des Stoffes. Die Bildung von großen Molekülgruppen, die nach STEWART¹⁾ 100 bis 1000 Moleküle in Flüssigkeiten enthalten sollen und eine innerliche Regelmäßigkeit bei nur begrenzter zeitlicher Dauer besitzen, kann auch hier in Betracht gezogen werden. Auch in anisotropen Flüssigkeiten ist bekanntlich die Existenz von Molekülgruppen bestimmter Größe sichergestellt²⁾. Und wenn es sich auch um etwas andere Größenordnungen handelt, so möge doch daran erinnert werden, daß die Polypeptide nach den Ultrazentrifugenuntersuchungen von SVEDBERG³⁾ aus Teilchen gleicher Größenordnung bestehen, und zwar immer Vielfache einer Grundmolekel bilden, von rund dem Molekulargewicht 35000.

Wir dürfen daher auch für die Lösungen amphoterer Stoffe annehmen, daß Schwärme von Zwitterionen vorhanden sind, die eine gewisse innere Struktur haben und deren Größe etwas von der Konzentration abhängt. Jedes einzelne Zwitterion dürfte mit einer Wasser-

¹⁾ STEWART, G. W., *Physic. Rev.* **37** (1931) 9. ²⁾ KAST, W., *Physik. Z.* **36** (1935) 869. ³⁾ THE SVEDBERG, *Naturwiss.* **22** (1934) 225.

hülle umgeben sein, die um so größer sein wird, je kleiner das Zwitterion ist, also je stärker das elektrische Feld der Ladungen auf die Wasserdipole wirken kann. Die Wassermoleküle können aber eine Verkettung von hydratisierten Zwitteriondipolen herstellen¹⁾. Daß an den Zwitterionen wegen der starken elektrischen Felder in deren Umgebung eine Sättigung der Wasserdipole eintritt, folgt auch aus den beobachteten Volumstriktionen.

Über die Verhältnisse bei der Sulfanilsäure, der *m*-Aminobenzoesäure, dem Harnstoff und dem Quecksilbercyanid (Fig. 10 und 11) läßt sich zunächst nicht viel aussagen. Bei den drei erstgenannten Stoffen zeigt sich ein deutliches Plateau von der Wellenlänge 60 (cm) an. Über die — wenn auch geringe — Frequenzabhängigkeit des Quecksilbersalzes, die man hier nicht vermuten würde, soll erst nach Beobachtungen an ähnlichen Stoffen etwas ausgesagt werden. Das Verhalten ist insofern „anomal“, weil die DK-Verminderungen mit wachsender Frequenz kleiner werden.

Für die Deutung des Kurvenplateaus bei 60 (cm), das sich schätzungsweise bis gegen eine Wellenlänge von 20 (cm) hinziehen kann, wollen wir vorläufig folgende rein qualitative Hypothese machen: die Zwitterionen sind hydratisiert und bilden Teilchengruppen von ziemlich einheitlichem Durchmesser. Daher tritt bei sehr ähnlichen Sprungwellenlängen ein Abfall der DK früher ein, als man aus den Dimensionen der Zwitterionen selbst annehmen dürfte. Eine Erklärung fordert nun nur der Umstand, daß der Abfall nicht direkt gegen den Wert $\Delta\epsilon = 0$ geht, der annähernd bei 20 (cm) Wellenlänge erreicht werden sollte, sondern sich das Plateau in der Dispersionskurve einschiebt, also quasi eine Verschiebung der Dispersionskurve nach kleineren Wellenlängen erfolgt.

Bei den Substanzen mit einer „Ballast“-Kette setzt sich der Abfall schneller fort, weil offenbar die Seitenkette bei der Bewegung des Dipols stark hemmend wirkt; für den oberen Teil der Kurve wird man annehmen können, daß sich das ganze Zwitterion pendelnd bewegt und die Seitenkette mit herungeschwungen wird (Ballast), während im unteren Teil nur mehr der Dipolarm pendelt und die Seitenkette mehr oder weniger in der Flüssigkeit ruht (wie auch I. HAUSSER bei Deutung ihrer Versuche annahm), also quasi wie ein „Anker“ wirkt.

¹⁾ BLÜH, O., Z. physik. Chem. **111** (1924) 251.

Bei den Substanzen ohne Seitenkette, bei welchen der zweite Abfall offenbar erst später eintritt, dürfte der stationäre Zustand dadurch zustande kommen, daß die Bewegungsfreiheit der Zwitterionen bei den Frequenzen, welche einer Wellenlänge 60 (cm) entsprechen, eine mit der Struktur der Lösung zusammenhängende Größe erreicht hat. Die Frequenz der Zwitterionpendelungen hat anscheinend hier einen Frequenzbereich der elektromagnetischen Schwingungen erreicht, in welcher die Hemmung konstant bleibt. Auch LUTHI¹⁾ beobachtet bei seinen Lösungen von Alkoholen und Nitrobenzol in Shellöl einen zweimaligen Abfall in der Dispersionskurve, der bei den Alkoholen, analog wie bei uns, nicht gegen die statische DK des Öls zu verlaufen scheint, also noch einen dritten Abfall erwarten läßt. LUTHI erklärt dies mit einer Anhäufung von gelösten Molekülen (Assoziation), die er im Sinne von STEWART (siehe oben) als Gruppen mit innerer Regelmäßigkeit auffaßt.

Anscheinend läßt sich zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Messungen und der von MALSCH aufgestellten Theorie eines Einflusses der Flüssigkeitsstruktur Verbindungen herstellen, die sich vielleicht auch quantitativ ausgestalten lassen. Der Gesamtverlauf der Dispersionskurve mit Plateau wäre also etwa in folgender Weise zu deuten. In der Lösung sind Gruppen von Zwitterionen vorhanden, die auch Wasserdipole enthalten, durch welche sie miteinander verkettet sind. Bei langen Wellen folgen die Zwitterionen mit ihren Wasserhüllen synchron mit den Feldwechseln, aber es baut sich auch die Struktur der Gruppen schneller aus als die Feldwechsel stattfinden. Nun entspricht die Gruppe einem Teilchen mit einem Radius a' , welches eine Relaxationszeit τ'_a hat. Dieser Relaxationszeit entspricht eine Sprungwellenlänge λ'_a von rund 75 (cm) in unseren Beobachtungen. In diesem abfallenden Gebiet der Dispersionskurve bleibt also die Solvatschicht der Zwitterionen und die „Struktur der Lösung“ erhalten, weil die Relaxationszeit der Struktur τ_s kleiner ist als die des hydratisierten Teilchens τ'_a . Bei einer bestimmten Frequenz des Wechselfeldes kann nun diese Relaxationszeit der Struktur erreicht werden, z. B. bei τ_s . Von jetzt ab wird bei der Bewegung des Zwitterions die Struktur um es herum nicht mehr mit der Periode des Feldes nachfolgen, sondern zurückbleiben. Die Zwitterionen drehen sich jetzt frei, und diesem Bereich entspricht unser Plateau der Kurve (λ_s). Daß die Kurve nicht

¹⁾ LUTHI, loc. cit. Da mir die LUTHIschen Arbeiten nicht im Original zugänglich waren, zitiere ich nach KAST, loc. cit., S. 872.

wieder ansteigt, was prinzipiell vorkommen könnte, hängt jedenfalls damit zusammen, daß die Relaxationszeit der Struktur nur einen Mittelwert darstellt. An das Plateau muß sich ein abfallender Teil der Dispersionskurve anschließen, in welchem die Frequenz des Feldes mit der Relaxationszeit τ''_a der nackten Zwitterionen vom Radius a'' übereinstimmt. Es möge darauf hingewiesen sein, daß die Erklärung des Plateaus unter Annahme starrer Assoziation der Zwitterionen nicht möglich wäre, sondern nur möglich erscheint unter der Übertragung der Gedankengänge von STEWART und MALSCH über die Struktur der Flüssigkeiten (Lösungen) auf unser Problem. Aus der experimentell zu ermittelnden Länge und Gestalt des Plateaus können vielleicht Schlüsse auf die Größe der Relaxationszeit der Struktur gezogen werden.

Um zu untersuchen, ob es sich bei dem beobachteten ersten Abfall der DK um eine Reibungsdispersion handelt, wurde noch in zwei Fällen die Temperaturabhängigkeit der DK bei der Wellenlänge 72 (cm), also an einer Stelle starken Abfalls, beobachtet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 3 und graphisch in Fig. 12 wiedergegeben.

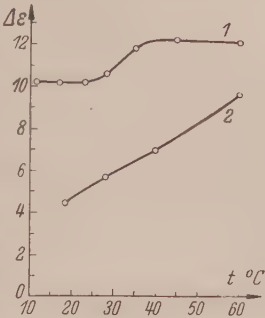


Fig. 12.

- 1 Glykokoll, $c = 0.5$.
- 2 Leucyl-Glycyl-Glycin, $c = 0.1$.

Tabelle 3. Wellenlänge 72 cm.

Stoff	c	Temperatur °C									
		11·5	17·0	18·2	23·0	28·0	35·0	40·0	45·0	60·0	
Glykokoll.	0·5	10·2	10·2	—	10·2	10·6	11·8	—	12·2	12·1	
Leucyl-Glycyl-Glycin.	0·1	—	—	4·45	—	5·7	—	7·0	—	9·6	

In beiden Fällen sehen wir eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die auf einen Zusammenhang mit der Reibungsdispersion bzw. einer Änderung der Viscosität der Lösungen hinweist.

Wie ein nachträglicher Vergleich der Resonanzmaxima für fast sämtliche Messungen bei der Wellenlänge 72 (cm) ergab, zeigen diese eine stärkere Dämpfung als die Resonanzkurven bei den anderen Wellenlängen. Auch dieses Verhalten spricht für Reibungsdispersion. Doch haben wir bisher der Untersuchung der relativen Dämpfungs-

verhältnisse des LECHERSchen Systems bei den verschiedenen Wellenlängen noch zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt, um mit Bestimmtheit sagen zu können, daß die beobachtete Dämpfung bei 72 (cm) nicht in den besonderen Umständen des Systems bei dieser Lage zu suchen ist.

Um auf die praktische Bedeutung der Untersuchung für die Kurzwellentherapie hinzuweisen, so ist jedenfalls im Gebiet der oberen Dezimeter- und der unteren Meterwellen für die biologisch wichtigen Substanzen ein Abfall der DK zu beobachten, der reine Reibungsdispersion zu sein scheint und deshalb zu spezifischen Wirkungen der Kurzwellen und Ultrakurzwellen führen kann. Jedoch erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch bei den biologisch wichtigen Stoffen in der Dispersionskurve „Plateaus“ auftreten, welche mit geringerer Absorption der Strahlung verbunden sind. Insofern wird also vielleicht von der spezifischen Wirkung bestimmter Frequenzen auf gewisse Organe zu sprechen sein.

6. Schlußbemerkung.

Diese Betrachtungen sollen, zum Teil auf Grund fortgesetzter experimenteller Arbeiten, so gut als möglich auch quantitativ vertieft werden. Die Experimente werden in zweierlei Richtung fortgesetzt: einmal durch Untersuchung eines größeren Materials verschiedener Lösungen mit der beschriebenen Anordnung, hauptsächlich von Proteinen mit langen Ketten usw., zweitens aber in bezug auf eine weitere Verkleinerung der Wellenlänge, um auch bei den Lösungen, bei welchen der zweite zu erwartende Abfall noch nicht beobachtet werden konnte, zumindest den Beginn desselben experimentell festzustellen. Die Schwierigkeiten in Verfolgung dieses zweiten Programmpunktes sind bekanntlich beträchtliche.

In anderer Hinsicht soll das Zwitterionenproblem aber, wie hier erwähnt sei, noch angegangen werden, nämlich durch Untersuchung des WIENSchen Spannungs-Dissoziationseffektes¹⁾ an amphoteren Stoffen. Dieser Effekt ist, worauf O. BLÜH²⁾ schon hingewiesen hat, gerade bei Glykokoll besonders groß, wie die Versuche von SCHIELE³⁾ gezeigt haben, und seine Deutung ist darin zu suchen, daß die Plusladung der Aminogruppe nur locker gebunden ist, so daß sie in starken elektrischen Feldern, die aber nicht extrem zu sein brauchen, ab-

¹⁾ WIEN, M., Ann. Physik 83 (1927). ²⁾ BLÜH, O., Protoplasma 23 (1935) 436. ³⁾ SCHIELE, J., Ann. Physik 13 (1932) 821.

gerissen wird. Mit steigender Dipollänge sollte die Ablösespannung kleiner werden müssen. Entsprechende Leitfähigkeitsversuche sollen in nächster Zeit von B. RAPP aufgenommen werden und auch an biologisch wichtigen Substanzen und Substraten Anwendung finden. Für die Existenz einer positiven Ladung auf der Aminogruppe der amphoterer Stoffe und damit überhaupt der Zwitterionen sprechen neuerdings auch RAMAN-Spektren¹⁾.

Für die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung, die dauernde fördernde Unterstützung und die Diskussion der Versuchsergebnisse möchte ich Herrn Dozenten Dr. OTTO BLÜH meinen besten Dank aussprechen. Ebenso bin ich den Herren Prof. B. RAPP und Kollegen W. KERN für die Ausführung der ergänzenden Messungen dankbar.

¹⁾ EDSALL, J. T., J. chem. Physics 5 (1937) 225.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität.

8. Juli 1937.

Die Löslichkeit von Deuterium und von Wasserstoff in festem Palladium. III.

Von

A. Sieverts und W. Danz.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 37.)

Die Isobaren der Löslichkeit von D_2 und H_2 in festem Pd wurden an Palladium-Mohr zwischen 350° und $20^\circ C$ bei 740 mm Hg gemessen. Die entsprechenden Isothermen wurden bei 300° , 120° , 100° und 80° bis zu 1150 mm aufwärts ermittelt. Das Verhältnis der Löslichkeiten $L_D:L_H$ beträgt 0.68 bei 300° und 0.60 bei 200° . Bei Zimmertemperatur ist das Verhältnis 0.96. Im Gebiet der wechselseitigen Übergänge der D -(H)-armen α -Phase in die D -(H)-reiche β -Phase ist der Unterschied des Lösungsvermögens von Pd für D_2 und H_2 so groß, daß er eine Isotopenanreicherung ermöglicht.

Über die Absorption von D_2 durch Pd ist bisher zweimal kurz berichtet worden. Die erste Abhandlung¹⁾ enthielt Messungen an Palladiumdraht zwischen 300° und 1100° bei Drucken bis zu 1 Atm. aufwärts. Die zweite²⁾ gab in Form einer vorläufigen Mitteilung Ergebnisse wieder, die an Palladium-Mohr zwischen 20° und 350° gewonnen worden waren. Über diese zweite Gruppe von Beobachtungen soll hier ausführlicher Rechenschaft gegeben werden. Auch dieses Mal liegen zu allen Messungen mit D_2 genau entsprechende Vergleichsversuche mit H_2 vor. Im letzten Abschnitt wird über Versuche berichtet, eines der Isotopen aus Gemischen von D_2 und H_2 anzureichern auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten in Palladium.

Die Ausgangsstoffe.

1. Palladium-Mohr.

Um in dem untersuchten Temperaturbereich rasche Einstellung zu erzielen, verwendeten wir das Palladium in Form von Mohr. Zur Fällung des Palladiums wurden 20 g $Na_2PdCl_4 \cdot 3 H_2O$ von Heraeus in 250 bis 300 cm³ Wasser gelöst. Zu der auf 80° erwärmten Flüssigkeit wurde Ameisensäure in geringem Überschuß gegeben, und sodann mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht. Die tiefschwarzen Flocken des Mohrs wurden mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der im Vakuum-

¹⁾ SIEVERTS, A. und ZAPF, G., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359.

²⁾ SIEVERTS, A. und DANZ, W., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 158.

exsiccator getrocknete Mohr enthielt 98·5% Pd^1). Die Reste von Sauerstoff und Wasser (CO_2) wurden in der üblichen Weise im Absorptionskolben bei 350° mit häufig gewechseltem Wasserstoff und im Vakuum entfernt. Die angegebenen Gewichte beziehen sich nur auf den Palladiumgehalt (4·07 g Mohr = 4·00 g Pd).

2. Das Deuterium.

Das Deuterium wurde durch Elektrolyse einer 30%igen Lösung von D_2SO_4 in D_2O hergestellt. Die Lösung wurde gewonnen, indem wir passende Mengen von geschmolzenem SO_3 (zur Analyse von Kahlbaum) und D_2O (99·95%) durch den Dampfraum miteinander reagieren ließen. Das in Fig. 1 skizzierte mit einem Uhrglas bedeckte Glas stand in einem leeren Exsiccator. Nach einigen Stunden konnten die Flüssigkeiten zusammengegossen werden, ohne sich erheblich zu erwärmen.

Die Elektrolyse wurde in einem U-förmigen Glasrohr *El* mit Diaphragma (Glasfritte G 3 von Schott und Gen.) bei 0·4 A durchgeführt. Als Elektroden dienten spiralig aufgewickelte Platindrahtnetze. Das Deuterium wurde zur Entfernung mitgerissenen Sauerstoffs über heißen Platinasbest (320°) geleitet. Als Trockenmittel diente P_2O_5 „zur Analyse“ von Merck. Zur Regulierung der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases in das luftlere Vorratsgefäß *DV* wurde ein Gasregulierhahn *MH* aus Metall²⁾ eingebaut. Die Anodenseite des Entwicklungsgefäßes konnte mit einer Pumpe verbunden werden. Diese Einrichtung erlaubte in Verbindung mit dem Feinregulierhahn das Niveau der Flüssigkeit im Entwickler konstant zu halten.

3. Der Wasserstoff

wurde für die Vergleichsmessungen aus 15%iger Natronlauge elektrolitisch dargestellt und auf die bekannte Art gereinigt³⁾.

Versuchsanordnung.

Die Meßeinrichtung war die für Gasabsorptionen übliche und ist aus Fig. 1 zu ersehen. Zur Meßbürette *B* führte ein Zweiweghahn, wodurch ermöglicht wurde, daß jederzeit das Deuterium rasch durch

¹⁾ Nach übereinstimmenden Analysen durch Glühen des Mohrs im Wasserstoffstrom oder durch Fällen des Palladiums mit Dimethylglyoxim. ²⁾ BONHOEFFER, Z. physik. Chem. **113** (1924) 202. Bezugsquelle für den Metallhahn: Lütge, Berlin-Zehlendorf, Fischtal 20. ³⁾ SIEVERTS, A. und HAGEN, H., Z. anorg. allg. Chem. **185** (1930) 226.

eine LEYBOLDsche Ölpumpe abgepumpt und durch Wasserstoff ersetzt werden konnte. Die Bürette war 1 m lang, hatte ein Volumen von 32 cm^3 und war geteilt in 0.05 cm^3 .

Als Reaktionsgefäß diente ein Quarzglaskolben. Zur Verringerung des schädlichen Raumes war der Kolbenhals mit einem gut passenden Quarzglasstab ausgefüllt. Der Leerraum des mit Palladium beschickten Kolbens wurde mit Stickstoff¹⁾ bei allen Versuchstemperaturen geeicht. Das Leervolumen betrug bei 20° etwa 5 cm^3 . — Der Quarzkolben befand sich in einem elektrisch geheizten Quecksilberofen, dessen Temperatur durch einen Gegensinn-Quarzglasschalter von Heraeus konstant gehalten wurde²⁾.

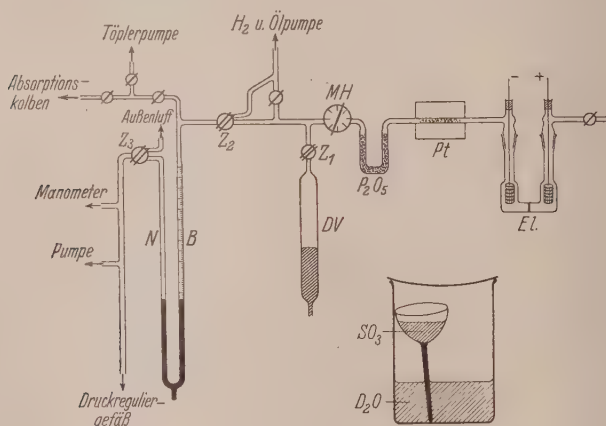


Fig. 1. Versuchsanordnung. Z_1 , Z_2 , Z_3 sind Zweiweghähne.

Bürette und Kolben waren mit einer TÖPLER-Pumpe verbunden, mit der jederzeit das Gas abgepumpt und einer Kontrollmeßbürette zugeführt werden konnte.

Um Messungen unabhängig vom Luftdruck durchzuführen, verbanden wir das Niveauröhr N der Meßbürette mit einem geschlossenen Kolben von 12.5 Liter Inhalt, der sich in einem Wasserbad von konstanter Temperatur befand. Die Volumenänderungen im Niveauröhr der Bürette waren gegenüber dem Kolbenvolumen so klein, daß sie den Druck praktisch nicht beeinflussten. Der Kolben stand mit

¹⁾ Stickstoff wurde durch thermische Zersetzung von Eisennitrid gewonnen.

²⁾ BRÜNING, H., Chem. Fabrik **5** (1932) 17.

einem Manometer und mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Die Anordnung erlaubte, jeden Druck unterhalb des Luftdruckes konstant einzustellen.

Die Löslichkeit von D_2 und H_2 in Palladium-Mohr
zwischen 180° und 350° C.

1. Isobaren.

Die Isobaren wurden mit 4.00 g Palladium bei 740 mm Hg aufgenommen. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die bei den Versuchstemperaturen absorbierten $\text{cm}^3 D_2(H_2)$ NTP in der Reihenfolge, wie

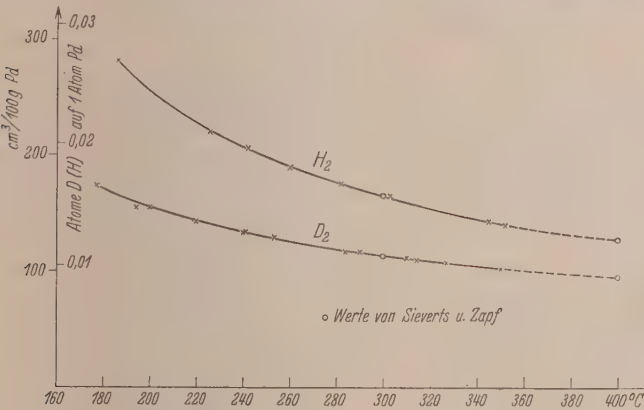


Fig. 2. 740-mm-Isobaren. 4.00 g Pd.

sie gemessen wurden. Da keine zweite Phase auftritt, so sind alle Werte bei steigender und fallender Temperatur gleich, wie auch aus der Darstellung in Fig. 2 ersichtlich ist.

In Tabelle 3 sind die Löslichkeiten auf 100 g Palladium und (durch Multiplikation mit $\sqrt{760:740}$) auf 760 mm Druck umgerechnet. Die eingeklammerten früher von ZAPF an Palladiumdraht bestimmten Zahlen passen sehr gut in die Reihe. Das Verhältnis der Löslichkeiten von H_2 und D_2 (letzte Zeile) nimmt mit steigender Temperatur zu; zwischen 200° und 350° wächst es von 0.60 auf 0.71.

Tabelle 1. D_2 —Pd. 4.07 g Pd-Mohr=4.00 g Pd. $p=740$ mm Hg.

$^\circ\text{C}.$	194	220	241	253	290	310	350	314	284	240	220	200	177
$\text{cm}^3/4\text{ g Pd}$	6.18	5.69	5.32	5.11	4.63	4.43	4.05	4.33	4.66	5.29	5.68	6.18	6.92

Tabelle 2. H_2 —Pd. 4·00 g Pd. $p=740$ mm Hg.

° C	267	290	308	320	344	323	300	280	260	252	230	200
cm ³ /4 g Pd . .	7·60	7·00	6·55	6·27	5·74	6·27	6·53	7·00	7·55	7·83	8·71	10·33

° C	186	226	242	260	282	303	345	352	264	243	215	184
cm ³ /4 g Pd . .	11·23	8·74	8·19	7·54	6·95	6·55	5·68	5·54	7·28	8·01	9·32	11·45

Tabelle 3. L_D und $L_H = \text{cm}^3 D_2 (H_2)$ NTP gelöst von 100 g Pd bei 760 mm Hg.

° C	180	200	220	240	260	280	300	300	320	340	350	400
L_D	170	156	144	134	128	122	114	(110)	107	104	100	(94)
L_H	—	261	228	208	191	178	168	(164)	159	147	142	(126)
$L_D : L_H$.	—	0·60	0·63	0·64	0·67	0·68	0·68	(0·67)	0·67	0·71	0·71	(0·74)

2. Isothermen.

Mit der gleichen Menge Palladium (4·00 g) wurde bei 300° je eine Isotherme für D_2 und H_2 aufgenommen. Die Tabellen 4 und 5 zeigen in ihrer letzten Reihe die Gültigkeit der Quadratwurzelbeziehung für D_2 auch bei 300°. Für 800° war sie schon früher festgestellt worden¹⁾, für Wasserstoff bei beiden Temperaturen längst bekannt.

Tabelle 4. D_2 —Pd. 4·00 g Pd. 300°-Isotherme.

p	737	607	488	346	221	186	109	78
$m = \text{cm}^3/4 \text{ g Pd}$	4·44	4·05	3·65	3·29	2·49	2·28	1·75	1·44
100 $m : \sqrt{p}$. . .	16·4	16·4	16·5	17·6	16·7	16·6	16·7	16·3

Tabelle 5. H_2 —Pd. 4·00 g Pd. 300°-Isotherme.

p	737	577	470	430	308	240	169	89
$m = \text{cm}^3/4 \text{ g Pd}$	6·36	5·59	5·08	4·83	4·08	3·52	3·16	2·40
100 $m : \sqrt{p}$. . .	23·4	23·3	23·3	23·3	23·3	22·8	24·2	25·0

Die Löslichkeit von D_2 und H_2 in Palladium-Mohr
zwischen 20° und 250° C.

Für die Messungen zwischen 20° und 250° wurde entsprechend der größeren Löslichkeit der Gase eine Palladiummenge von nur 1·00 g angewendet (1·02 g Pd-Mohr).

1. Isobaren bei 740 mm.

Die Messungen wurden bei 250° begonnen und dann bei fallender Temperatur fortgesetzt. Während der Bildung der D -(H)-reichen

¹⁾ SIEVERTS, A. und ZAPF, G., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359.

β -Phase mußte neues Gas hinzugenommen werden. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die Löslichkeiten bei steigender Temperatur gemessen. Hier mußte die Gasmenge verringert werden; das abgepumpte Gas wurde durch die TÖPLER-Pumpe der Kontrollbürette zugeführt. Am Schluß wurde das gesamte Gas aus dem Palladium abgepumpt. Die Verluste waren nur gering:

eingefüllt $83'46 \text{ cm}^3 D_2$,
insgesamt abgepumpt
 $83'21 \text{ cm}^3$,

eingefüllt $80'08 \text{ cm}^3 H_2$,
insgesamt abgepumpt
 $80'00 \text{ cm}^3$.

Die Einstellung der Gleichgewichte erfolgte, wo nicht die Bildung einer neuen Phase im Spiel war, bei Wasserstoff in sehr kurzer Zeit, bei Deuterium in etwa 10 Minuten. Im Gebiet der $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Umwandlung wurde das Gleichgewicht in wenigen Stunden erreicht. Die Tabellen 6 und 7 enthalten die Löslichkeitswerte in der Reihenfolge, wie sie bestimmt wurden, nur lagen die H_2 -Versuche vor den D_2 -Versuchen. Die Isobaren sind außerdem in den ausgezogenen Kurven der Fig. 3 wiedergegeben¹⁾. Man sieht, daß sich die bekannte Form der Isobaren des Systems $Pd-H_2$ bei dem System $Pd-D_2$ wiederholt. Nur liegt die Hystereseschleife des Übergangsgebietes für D_2 bei erheblich tieferer Temperatur als bei H_2 :

für D_2 zwischen 80° und 105° C , für H_2 zwischen 125° und 145° C .

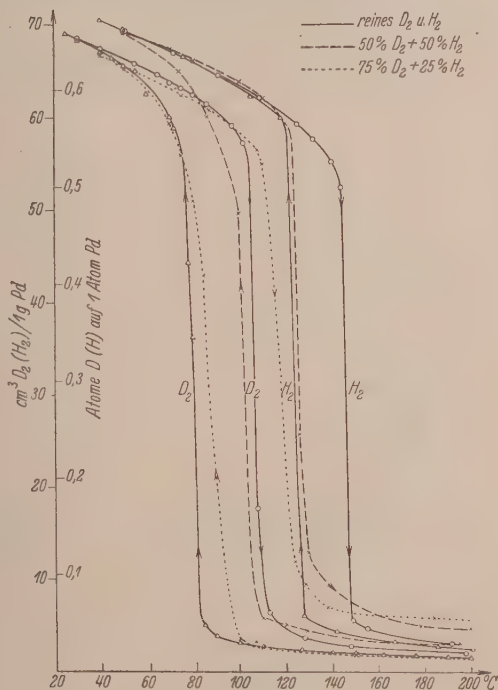


Fig. 3. 740-mm-Isobaren. 1.00 g Pd.

¹⁾ Die gestrichelten Kurven der Fig. 3 werden später besprochen werden.

In diesen Temperaturintervallen sind die Löslichkeitsunterschiede von D_2 und H_2 sehr groß. So ist (nach den Ergebnissen der Abkühlungskurven) bei 120° und 740 mm die Löslichkeit

$$\begin{array}{l} \text{von } D_2: 2.5 \text{ cm}^3 \text{ NTP/1 g Pd} \\ \text{von } H_2: 59.2 \text{ cm}^3 \text{ NTP/1 g Pd} \end{array} \quad L_D:L_H=0.04.$$

Bei Annäherung an Zimmertemperatur fallen Abkühlungs- und Erhitzungskurve zusammen. Die Löslichkeiten von D_2 und H_2 sind hier im Gebiet der β -Phase fast gleich — bei 30° und 40° ist $L_D:L_H=0.96$.

Im Bereich der reinen α -Phase (etwa oberhalb 200°) stimmen die Werte der Tabellen 6 und 7 mit denen der Tabellen 1 und 2 hin-

Tabelle 6a. D_2 —Pd. 1.00 g Pd. 740 mm Isobare (bei fallender Temperatur).

$^\circ\text{C} \dots\dots$	252	245	240	227	213	205	200	190	176	162
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	1.27	1.31	1.35	1.41	1.49	1.54	1.59	1.65	1.76	1.89

$^\circ\text{C} \dots\dots$	150	140	127	110	100	90	85	80	78	72
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	2.04	2.18	2.42	2.87	3.22	3.80	5.04	36.29	44.37	58.87

$^\circ\text{C} \dots\dots$	70	60	55	50	45	40	30	25		
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	60.07	62.53	64.96	65.62	66.37	67.08	68.31	69.03		

Tabelle 6b. D_2 —Pd. 1.00 g Pd. 740 mm Isobare (bei steigender Temperatur).

$^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	30	40	55	65	70	75	80	86	97	
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	68.56	67.49	65.79	64.71	63.89	63.29	62.57	61.50	59.20	

$^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	102	108	113	128	148	198	230	250		
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	57.30	17.86	6.49	3.75	2.75	2.03	1.45	1.35		

Tabelle 7a. H_2 —Pd. 1.00 g Pd. 740 mm Isobare (bei fallender Temperatur).

$^\circ\text{C} \dots\dots$	248	232	201	167	142	128	118	115	105	76	51	30
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	1.89	2.04	2.46	3.24	4.42	6.04	60.02	60.32	62.28	66.52	69.34	71.73

Tabelle 7b. H_2 —Pd. 1.00 g Pd. 740 mm Isobare (bei steigender Temperatur).

$^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	30	41	51	72	91	109	125	132			
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	71.73	70.53	69.36	66.95	64.69	62.19	59.39	57.77			

$^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	140	144	149	155	192	198	230	243			
$\text{cm}^3/\text{1 g Pd}$	55.25	52.56	5.65	4.77	3.12	2.90	2.46	2.32			

reichend überein¹⁾, doch sind diese genauer, weil sie mit der vierfachen Palladiummenge gemessen sind.

2. Die Isothermen bei 80°, 100° und 120°.

Die Isothermen wurden mit 1,00 g Palladium ermittelt. Dabei wurden die Löslichkeiten zunächst bei steigenden Drucken und so dann von dem erreichten Höchstdruck abwärts bei fallenden Drucken gemessen. Wir verzichten hier auf die Mitteilung der einzelnen Zahlenwerte²⁾ und fassen die Ergebnisse in den Kurven der Fig. 4 bis 6 zusammen³⁾. Wie die Isobaren, so sind auch die Isothermen

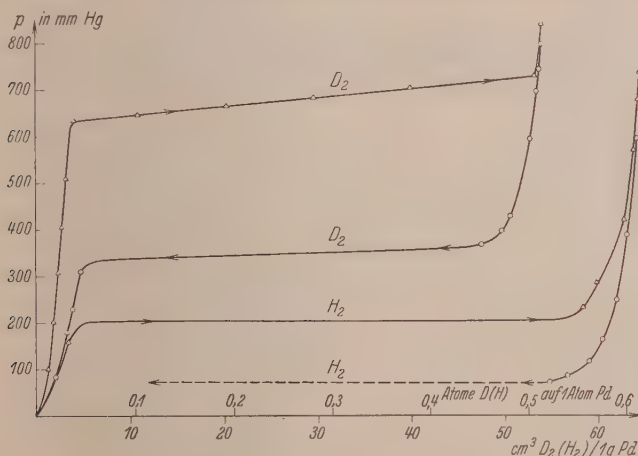


Fig. 4. 80°-Isothermen. 1,00 g Pd.

des D_2 und H_2 einander weitgehend ähnlich. Doch liegen die Hystereseschleifen bei dem System Pd/D_2 bei viel höheren Drucken als bei dem System Pd/H_2 (vgl. Tabelle 8)⁴⁾.

¹⁾ Das gilt zunächst nur für die Abkühlungskurven. Die Erhitzungskurven laufen wahrscheinlich bis gegen 230° etwas höher. ²⁾ Es sei erwähnt, was aus den Fig. 4 bis 6 nicht abzulesen ist, daß bei den Gasaufnahme-Isothermen des D_2 die Gültigkeit der Quadratwurzelbeziehung in folgenden Grenzen nachgewiesen wurde: bei 80° bis 500 mm aufwärts, bei 100° bis 870 mm aufwärts, bei 120° bis 1150 mm aufwärts. — Die sich aus den Isothermen ergebenden Löslichkeitswerte für Atmosphärendruck fallen, wie es sein muß, sehr nahe an die Isobaren der Fig. 3. ³⁾ Die gestrichelten Kurven der Fig. 5 werden später besprochen werden. ⁴⁾ Über den Zusammenhang von Temperaturhysterese und Druckhysterese vgl. SIEVERTS, A. und KIRSCHFELD, L., Z. physik. Chem. (A) 145 (1929) 237.

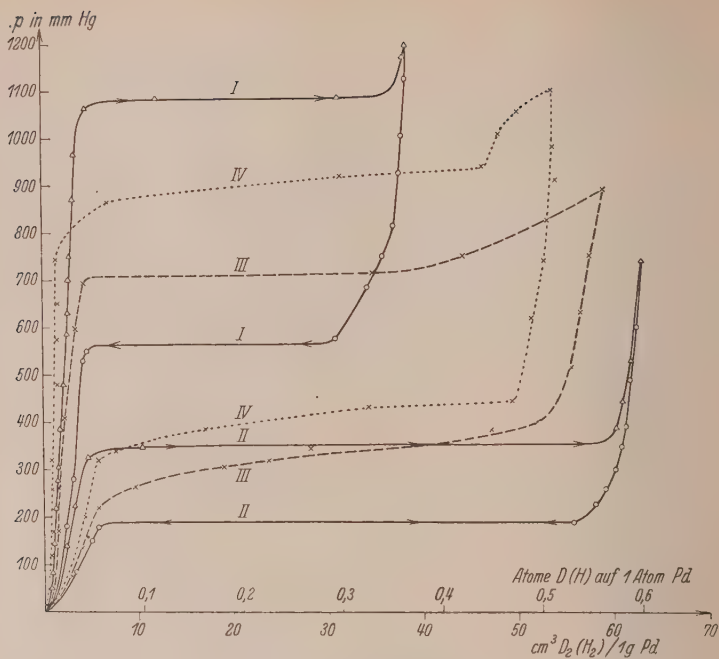


Fig. 5. 100°-Isothermen.

I reines D_2 , II reiner H_2 . 1.00 g Pd.
 III 50% D_2 + 50% H_2 , IV 75% D_2 + 25% H_2 . 0.25 g Pd.

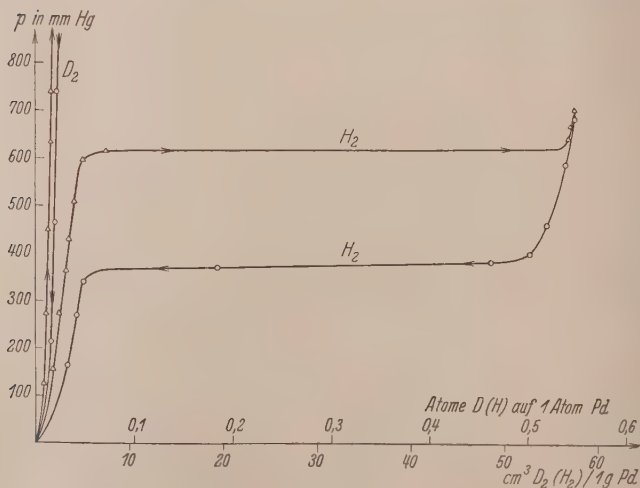


Fig. 6. 120°-Isothermen. 1.00 g Pd.

Tabelle 8. Lage der Druckhysteresen.

Bei 80°: D_2 zwischen 350 und 680 mm
H_2 „ 75 „ 200 „
Bei 100°: D_2 „ 570 „ 1080 „
H_2 „ 190 „ 350 „
Bei 120°: D_2 oberhalb 1150 mm
H_2 zwischen 375 und 620 mm

Aus den Fig. 4 und 5 geht außerdem hervor, daß die unteren Konzentrationsgrenzen der β -Phase des $Pd-D_2$ bei 80° und noch mehr bei 100° erheblich tiefer liegen als bei $Pd-H_2$ (bei 100°: 0·3 Atome D und 0·5 Atome H auf 1 Atom Pd).

In Tabelle 9 sind die größten Löslichkeitsunterschiede zusammengestellt, die aus den Isothermen der Fig. 4 bis 6 abgelesen werden können.

Die Unterschiede der Löslichkeiten L_H-L_D bezogen auf 1 g Pd betragen 55 bis 60 cm³ Gas. Diese großen Verschiedenheiten kommen bei den Isothermen wie bei den Isobaren überall da zustande, wo unter den gegebenen Bedingungen die Legierung $Pd-D_2$ als α -Phase, die Legierung $Pd-H_2$ aber als β -Phase auftritt.

Tabelle 9.

80°	mm	cm ³ /1 g Pd		100°	mm	cm ³ /1 g Pd	
	H_2	H_2	D_2		H_2	H_2	D_2
Gasaufnahme . . {	230	58	2	Gasaufnahme . . {	350	60	2
	640	64	4		1050	64	4
Gasentzug {	310	62	5	Gasentzug {	550	62	5
	75	57	2		200	57	2

120°	mm	cm ³ /1 g Pd	
	H_2	H_2	D_2
Gasaufnahme . .	650	58	2
Gasentzug	400	52	

Die Absorption von Deuterium-Wasserstoffgemischen durch Palladium.

Es lag nahe, die Verschiedenheit der Löslichkeiten von D_2 und H_2 in Palladium auszunutzen, um aus Gemischen von D_2 und H_2 die eine der Komponenten anzureichern. Die für diesen Zweck ausgeführten Versuche waren mehr qualitativer Art. Die Versuchsanordnung war nicht geeignet, die Gleichgewichte der Gase $H_2+D_2 \rightleftharpoons$

$2HD$ untereinander und mit dem festen Metall vollständig einzustellen, schon deshalb nicht, weil der Ausgleich zwischen den Gasanteilen in der Meßbürette und im Absorptionskolben durch die zwischenliegende Kapillare stark gehemmt war. Unter diesen Umständen wurde auf eine Einzelbestimmung von D_2 , H_2 und HD verzichtet und mehr nach einem Weg gesucht, um die Zunahme oder Abnahme von D_2 oder H_2 in dem absorbierten oder in dem nicht absorbierten Anteil zu ermitteln.

1. Isobaren.

Es wurden zwei Isobaren von Gemischen mit 50 und 75 Volumproz. D_2 in der üblichen Weise, zuerst bei fallender und dann bei steigender Temperatur mit 0.25 g Palladium aufgenommen. Die Ergebnisse sind in den gestrichelten (50% D_2) und punktierten Kurven (75% D_2) der Fig. 3¹⁾ enthalten. Geht man vom Wasserstoff aus, so sind die Hystereseschleifen nach der Seite der Isobare des reinen D_2 verschoben, bei der Mischung mit 75%igem D_2 mehr als bei dem hälftigen Gemisch. Offenbar besteht ein Zusammenhang zwischen der Lage der Kurven und der Zusammensetzung der Gase.

2. Isothermen.

An beiden Gasgemischen wurde je eine Isotherme bei 100° mit 0.25 g Palladium aufgenommen. Es sind die gestrichelten und punktierten Kurven III und IV in Fig. 5. Hier sind die Hystereseschleifen gegen die Isotherme des reinen D_2 hin verschoben.

Bei dem 50%igen Gemisch liegt der Horizontalteil der bei steigendem Druck aufgenommenen Isotherme bei einem Gesamtdruck von 700 mm, also bei einem H_2 -Partialdruck von 350 mm. Bei dem gleichen H_2 -Druck verläuft der Horizontalteil der Gasaufnahmeurve des reinen Wasserstoffs²⁾.

Weniger übersichtlich sind die Ergebnisse an dem Gemisch mit 75% D_2 . Die Isotherme ist noch näher an die des reinen D_2 herangerückt. Der horizontale Teil der Gasaufnahmeurve liegt bei etwa 850 mm.

¹⁾ Bei der Aufnahme der Isobare und der 100°-Isotherme mit dem Gemisch von 75% D_2 gab es Unregelmäßigkeiten, die sicher durch die erwähnten Unvollkommenheiten der Versuchsanordnung verursacht waren. ²⁾ Die einfache Beziehung, daß bei 100° der Partialdruck des H_2 350 mm betragen muß, ehe reichliche Gasaufnahme eintritt, ist vielleicht auch für wasserstoffreichere Mischungen maßgebend. Für das Gemisch mit 75% D_2 gilt sie nicht.

Die bei steigenden Drucken gemessenen Isothermen können benutzt werden, um Verschiedenheiten in der Zusammensetzung von D_2 — H_2 -Gemischen nachzuweisen. Bei dem Druck „ P “, unter dem die Absorption rasch zu steigen beginnt, ist die vom Palladium aufgenommene Gasmenge noch so gering, daß die Zusammensetzung des „freien“ Gases sich nicht wesentlich geändert hat. Der Druck „ P “ ist deshalb ein ungefähres Maß für die Zusammensetzung. So ergibt sich aus Fig. 5:

Temperatur 100°.		
Gaszusammensetzung		„ P “ (bei Gasaufnahme)
H_2	D_2	mm Hg
100	0	350
50	50	700
25	75	850
0	100	1075

Je höher also der Druck für den Übergang in den Horizontalteil der Kurve ist, um so reicher ist das Gemisch an D_2 .

Anreicherungsversuche.

In den folgenden zwei Versuchsreihen wurden die 100°-Isothermen nur bei steigenden Drucken ermittelt. Verwendet wurden 0.25 g Palladium-Mohr und das hälftige Gemisch von D_2 und H_2 . In Fig. 7 sind die gelösten Mengen auf 1.00 g Palladium umgerechnet.

Erste Versuchsreihe.

Der Druck des 50 %igen Gemisches wurde stufenweise bis Atmosphärendruck gesteigert, sodann der Hahn zwischen Bürette und Kolben geschlossen und die Bürette leer gepumpt. Durch Erhitzen wurde das Gas aus dem Palladium in die Bürette zurückgetrieben und nun eine neue Meßreihe bei 100° ausgeführt. Die Be-

Tabelle 10.

p mm Hg	cm ³ Gas in 0.25 g Pd	Freies Gas cm ³	
604	0.78	8.54	} Kurve I
693	1.01	8.31	
754	8.46	33.84	
Nach dem Abpumpen			
280	0.26	12.13	} Kurve II
341	1.00	11.39	
530	1.61	10.78	
600	4.07	8.32	

obachtungen sind in Tabelle 10 zusammengestellt, aus der sich auch die Verteilung des Gases auf das Metall und den Innenraum des Absorptionsapparates ergibt.

Fig. 7 zeigt, daß Kurve I bei 750 mm umbiegt, Kurve II aber, die in der Hauptsache dem zuerst vom Palladium absorbierten Gasanteil entspricht, bei 600 mm. Der absorbiert gewesene Anteil des Gases enthielt also (vgl. S. 56 f.) weniger als 50 % D_2 (schätzungsweise 40 %).

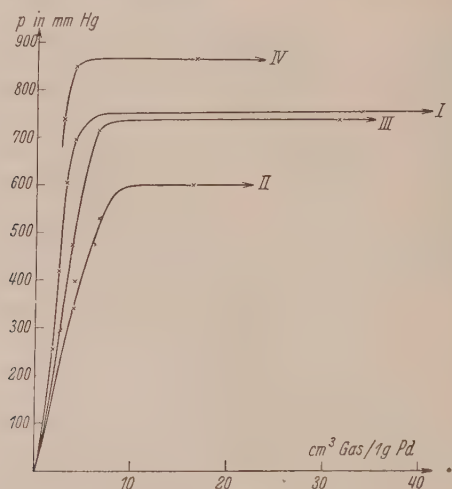


Fig. 7. 100°-Isothermen, bei steigenden Drucken gemessen, 50% D_2 + 50% H_2 .
0.25 g Pd.

Zweite Versuchsreihe.

Die Messungen sind in Tabelle 11 und in den Kurven III und IV der Fig. 7 dargestellt. Der erste Teil des Versuches verlief ebenso wie

Tabelle 11.

p mm Hg	cm ³ Gas in 0.25 g Pd	Freies Gas cm ³	
296	0.67	9.50	} Kurve III
477	0.98	9.19	
717	1.63	20.09	
738	7.88	19.58	
Nach dem Abpumpen			
738	0.69	14.21	} Kurve IV
850	1.01	13.89	
870	4.12	10.78	

in der ersten Reihe. Nun aber wurde, nachdem Atmosphärendruck erreicht und die Verbindung zwischen Bürette und Absorptionskolben unterbrochen war, der Absorptionskolben mit dem Palladium leer gepumpt. Sodann wurde mit dem in der Bürette zurückgebliebenen freien Gas eine Isotherme aufgenommen.

Die Isotherme des Ausgangsgases mit 50 % D_2 biegt bei 735 mm um, die des freien Restgases aber bei 870 mm. In diesem also hat sich D_2 angereichert, schätzungsweise auf 70 %.

Die Ergebnisse beweisen übereinstimmend, daß aus einem hälftigen Gemisch von D_2 und H_2 bei 100° und Atmosphärendruck sich der Wasserstoff im Palladium, das Deuterium aber im Gasraum anreichert. — Die Versuche bedürfen der Ergänzung. Da es uns zur Zeit an Gelegenheit fehlt, sie fortzusetzen, haben wir das Vorliegende mitgeteilt als Beispiel einer ungewöhnlichen Art von Isotopenanreicherung.

Zusammenfassung.

(Mit Berücksichtigung der Abhandlung I.)

1. Deuterium und Wasserstoff gleichen sich in ihrem Verhalten gegen Palladium. Beide werden gelöst. Die Isothermen und Isobaren der Löslichkeit haben ähnliche Form. Die Löslichkeit ist in gewissen Grenzen der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional.

2. Unter den gleichen Bedingungen ist die Löslichkeit des D_2 stets geringer als die von H_2 . Hierbei sind die Löslichkeiten L_D und L_H auszudrücken durch die von 1 g Palladium aufgenommenen cm^3 D_2 (H_2) oder durch das Atomverhältnis $D(H):Pd$.

3. Bei tiefen Temperaturen im Gebiet der größten Gasaufnahmen (β -Phase) sind die Löslichkeiten von D_2 und H_2 nahezu gleich: bei 30° und 40° C ist $L_D:L_H = 0.96$.

4. Oberhalb 200° liegt die reine β -Phase mit dem viel geringeren Aufnahmevermögen vor. Hier steigt $L_D:L_H$ zwischen 200° und 1000° stetig von 0.60 auf 0.91.

5. Der mit einem großen Löslichkeitssprung verbundene Übergang der D -(H)-armen α -Phase in die D -(H)-reiche β -Phase (und umgekehrt) vollzieht sich im System $Pd-D_2$ auf den Isobaren bei niedrigeren Temperaturen, auf den Isothermen bei höheren Drucken als im System $Pd-H_2$. In diesen Druck- und Temperaturbereichen kommt es vor, daß $Pd-D_2$ als α -Phase vorhanden ist, während $Pd-H_2$ unter den gleichen Bedingungen nur aus β -Phase

besteht. Dann werden die Löslichkeitsunterschiede von D_2 und H_2 sehr groß; der niedrigste in dieser Arbeit gemessene Wert für $L_D:L_H$ war 0·03. — Bei solchen Bedingungen wird aus einem Gemisch von D_2 und H_2 der Wasserstoff von Palladium bevorzugt aufgenommen, während Deuterium sich im Restgas anreichert.

6. Da die untere Grenzkonzentration der β -Phase von $Pd-D_2$ schon bei 100° auf etwa 0·3 Atome D /1 Atom Pd zurückgeht, so wird vermutlich die „kritische“ Lösungstemperatur im System $Pd-D_2$ bei tieferer Temperatur liegen als im System $Pd-H_2$ ¹⁾. Hier wären weitere Messungen erforderlich.

¹⁾ Die kritische Lösungstemperatur für Wasserstoff in Palladium liegt bei 310° . Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 430.

Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich Schiller-Universität.

16. Juli 1937.

Der elektrische Widerstand und die magnetische Suszeptibilität deuteriumbeladener Palladiumdrähte.

Von

A. Sieverts und W. Danz.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 37.)

Elektrischer Widerstand und magnetische Suszeptibilität werden an Palladiumdrähten bestimmt, die vorher mit verschiedenen Mengen Deuterium oder Wasserstoff kathodisch beladen worden sind.

Während in drei vorangehenden Arbeiten Gleichgewichte zwischen Palladium und Deuterium untersucht wurden¹⁾, betrifft die folgende Abhandlung einige physikalische Eigenschaften der Palladium—Deuterium-Legierungen. Da es auf den Vergleich mit Wasserstoff ankam, so wurde zu jeder Versuchsreihe mit D_2 unter genau gleichen Bedingungen eine entsprechende Folge von Wasserstoffversuchen ausgeführt. Durch elektrolytische Beladung von Palladiumdrähten wurden die Legierungen in einer Form gewonnen, die ohne weiteres Messungen des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Suszeptibilität vorzunehmen ermöglichte.

Der elektrische Widerstand D -(H)-beladener Palladiumdrähte.

Der elektrische Widerstand von Palladium—Wasserstoff-Legierungen ist wiederholt gemessen worden. Aus dem Schrifttum seien hier nur drei Arbeiten erwähnt, denen unsere Untersuchung wertvolle Vergleichszahlen und mancherlei Anregung verdankt: die grundlegende Arbeit von F. FISCHER „Über die Widerstandsänderung von Palladiumdrähten bei der Wasserstoffokklusion“²⁾ ist in neuerer Zeit von A. COEHN und H. JÜRGENS³⁾ bestätigt und ergänzt worden. Bei der Messung der okkludierten Wasserstoffmengen haben wir uns die kritische Untersuchung von G. ROSENHALL⁴⁾ zunutze gemacht.

¹⁾ I: SIEVERTS, A. und ZAPF, G., Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 359. II und III: SIEVERTS, A. und W. DANZ, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 158 und (B) **38** (1937) 46. In Abhandlung II sind einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vorweggenommen. ²⁾ FISCHER, F., Ann. Physik (4) **20** (1906) 503. ³⁾ COEHN, A. und JÜRGENS, H., Z. Physik **71** (1931) 179. ⁴⁾ ROSENHALL, G., Ann. Physik (5) **24** (1935) 297.

Die Widerstandsmessungen

erfolgten in der WHEATSTONESchen Brückenschaltung teils mit Gleich- teils mit Wechselstrom. Der Wechselstrom hatte den Vorteil, daß die Messung ohne Unterbrechung des Beladestromes vorgenommen werden konnte. Andererseits bot die Ablesung auf dem Nullinstrument manchen Vorteil gegenüber dem Abhören des Tonminimums im Telefon. Besonders bei längeren Drähten war das Minimum oft verschwommen.

Bei den Wechselstrommessungen lag das Induktorium, das einen hohen Summertoneinzustellen erlaubte, in der Brücke, während das Telefon über den ganzen Meßdraht geschaltet war. Bei Gleichstrommessungen war die Anordnung entsprechend. Als Nullinstrument diente hier ein Mirravi von Hartmann & Braun mit einer Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-6}$ A für einen Skalenteil (ohne Spiegel). Die Walzenbrücke derselben Firma war in 1000 Teile geteilt. Die jeweiligen Einstellungen der Brücke waren auf ± 0.5 Skalenteile genau.

Einige Vorversuche zeigten, daß der Widerstand des Palladiumdrahtes derselbe blieb, gleichgültig ob der Draht sich befand 1. in Luft, 2. in destilliertem Wasser, 3. in 1 norm. H_2SO_4 , 4. in 2 norm. H_2SO_4 , 5. in Luft mit Stromdurchgang, 6. in destilliertem Wasser mit Stromdurchgang. Die Versuche 1 bis 4 lieferten mit Wechselstrom und Gleichstrom dieselben Ergebnisse.

Beladung des Palladiumdrahtes.

Bei der elektrolytischen Beladung mit Deuterium mußte die Menge des Elektrolyten¹⁾ — 2 norm. D_2SO_4 in D_2O — aus Sparsamkeitsgründen klein gehalten werden; ferner war es notwendig, den Elektrolyten gegen die Außenluft völlig abzuschließen, damit keine Feuchtigkeit eindringe. Das führte zu der folgenden Anordnung: Elektrolysezelle war ein U-Rohr mit Glasfritte G 3 von Schott, der Anodenschenkel war enger (Fig. 1). In zwei auf das U-Rohr aufgesetzten Schliffstücken waren die Elektroden mit weißem Kittlack luftdicht eingesetzt. Als Anode diente eine Platindrahtspirale, als Kathode ein 65 cm langer, 0.1 mm starker Palladiumdraht²⁾, der auf einem Glasgestell in Form einer Garnwinde aufgespannt und an zwei Zuleitungsdrähten aus Platin befestigt war. In die Schliffkappe der Kathodenseite war ein Ableitungsrohr R_1 eingeschmolzen, das durch

¹⁾ Über die Herstellung der Lösung von D_2SO_4 in D_2O vgl. die vorangehende Abhandlung. ²⁾ Von W. C. Heräus, Hanau.

ein Schliffstück mit dem Zuleitungsrohr eines Halbmikro-Azotometers¹⁾ verbunden war; der zwischengeschaltete Hahn *H* mußte bei jeder Messung im Azotometer geschlossen werden. Das entwickelte Gas trat unter Quecksilber aus, dessen Meniscus so eingestellt war, daß ein sehr geringer Überdruck das Gas entweichen ließ. Eine genau entsprechende Gasableitung R_2 — aber ohne Azotometer — auf der Anodenseite sorgte dafür, daß keine Druckunterschiede in den beiden Schenkeln des U-Rohres entstanden.

In den Beladestromkreis war eine ganz ähnliche aber mit zwei Platinelektroden versehene elektrolytische Zelle samt der gleichen Gasmeßeinrichtung eingeschaltet. Sie enthielt 2 norm. H_2SO_4 . Die vom *Pd* aufgenommene *D*-(*H*-)Menge wurde in bekannter Weise aus dem Unterschied der in beiden Azotometern aufgefundenen Gasvolumina berechnet. Beide Zellen befanden sich in einem auf $20^{\circ}0 \pm 0^{\circ}2^{\circ}C$ gehaltenen Wasserthermostaten. Auch die Raumtemperatur wurde möglichst konstant gehalten. Beide Azotometer waren mit Wasser gefüllt, das vorher mit D_2 , (H_2) gesättigt worden war.

Die Palladiumdrähte wurden vor der Beladung mit Chloroform gereinigt und kurz in der Bunsenflamme ausgeglüht. Bei der Beladung wurde die Stromdichte so niedrig gehalten (5 mA/cm^2), daß bis zur Sättigung des Palladiumdrahtes praktisch das gesamte D_2 (H_2) aufgenommen wurde.

Zur Kontrolle wurde das absorbierte Deuterium zweimal am Schluß der Messungsreihe durch Erhitzen im Vakuum aus dem Draht ausgetrieben und dann in einer Bürette gemessen (vgl. ROSENHALL, loc. cit). Die Werte sind in die Tabelle 1 eingetragen (eingeklammert) und passen sehr gut in die Versuchsreihen. —

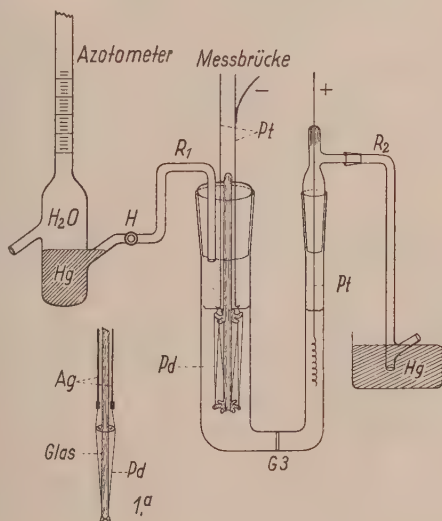


Fig. 1.

¹⁾ Von Greiner & Friedrichs, Stützerbach.

Tabelle 1 enthält die Quotienten

$$Q = \frac{\text{Widerstand des beladenen Drahtes}}{\text{Widerstand des unbeladenen Drahtes}}$$

und die zugehörigen D -(H -)Konzentrationen, ausgedrückt durch das Verhältnis: Atome D (H) auf 1 Atom Pd . Um den Vergleich mit älteren Arbeiten zu erleichtern, haben wir außerdem die von 1 Volum Palladium absorbierten Volume Gas aufgeführt. Bei der Umrechnung wurde die Dichte des Palladiums $= 12.0$ gesetzt¹⁾.

Tabelle 1. Palladiumdrähte.

Länge 650 mm. Durchmesser 0.1 mm. Gewicht 0.0585 g. Stromstärke 0.01 A.
Stromdichte 0.005 A/cm². $Q = W_{Pd} \text{ beladen} : W_{Pd} \text{ unbeladen} = W_X : W_0$.

A. $H - Pd$ $W_0 = 9.468 \text{ Ohm}$				B. $D - Pd$ $W_0 = 9.205 \text{ Ohm}$			
Q	Vol. H_2 / 1 Vol. Pd	Atome H / 1 Atom Pd		Q	Vol. D_2 / 1 Vol. Pd	Atome D / 1 Atom Pd	
1.000	0	0.00		1.000	0	0.00	
1.083	80	0.06		1.137	108	0.09	
1.093	102	0.08		1.254	276	0.22	
1.174	220	0.17		1.382	413	0.33	
1.244	351	0.28		1.505	532	0.42	
1.426	630	0.50		1.700	661	0.52	
1.505	735	0.58		1.804	736	0.58	
1.586	860	0.68		1.920	830	0.65	
1.700	990	0.79			(846)		

C. $D - Pd$ $W_0 = 9.058 \text{ Ohm}$				D. $D - Pd$ $W_0 = 8.948 \text{ Ohm}$			
Q	Vol. D_2 / 1 Vol. Pd	Atome D / 1 Atom Pd		Q	Vol. D_2 / 1 Vol. Pd	Atome D / 1 Atom Pd	
1.000	0	0.00		1.000	0	0.00	
1.150	115	0.09		1.093	76	0.06	
1.212	227	0.18		1.147	152	0.12	
1.284	328	0.26		1.204	227	0.18	
1.337	427	0.34		1.248	302	0.24	
1.615	635	0.50		1.493	478	0.38	
1.920	838	0.66		1.763	760	0.60	
	(841)			1.835	790	0.62	
				1.921	845	0.67	

¹⁾ Nach den neuesten röntgenographischen Messungen ist bei 20° die Dichte des Palladiums 12.01 bis 12.02 (LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Erg.-Bd. III, 1935, S. 284); die zuverlässigste ältere Angabe von MYLIUS und DIETZ ist 11.9 (vgl. daselbst Hauptwerk, 1923, S. 287). In einer früheren Abhandlung wurde zur Umrechnung der Wert 11.5 benutzt. Vgl. SIEVERTS, A., Z. Metallkde 21 (1929) 37.

Ehe wir die Ergebnisse¹⁾ und ihre graphische Darstellung in Fig. 2 besprechen, seien noch einige ergänzende Versuche angeführt, in denen ohne Messung der absorbierten Gase die Widerstandsänderungen bei wachsenden Stromdichten bestimmt wurden. Für diesen Zweck wurde die Versuchsanordnung vereinfacht, die Azotometer fielen weg und es genügte ein 0.1 mm starker Palladiumdraht von 120 mm Länge, der an zwei Zuführungsdrähten aus Silber befestigt

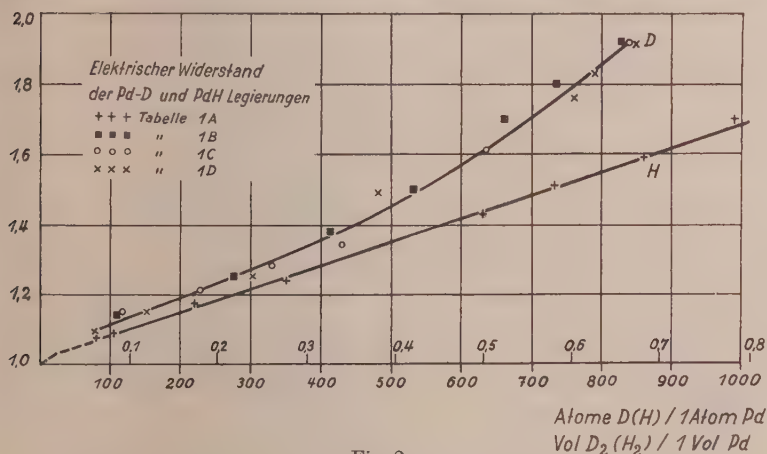


Fig. 2.

war (vgl. Fig. 1a). Als maximale Q -Werte bei einer Stromdichte von 0.005 A/cm^2 wurden in guter Übereinstimmung mit den Zahlen der Tabelle 1 gefunden

für D_2 1.93; 1.92; 1.92; 1.89

für H_2 1.69.

Die bei höheren Stromdichten mit Deuterium erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2.

Stromdichte mA/cm ²	5	25	50	250	500	1000
Q	1.89	1.85	1.81	1.78	1.76	1.76

¹⁾ Eben vor Abschluß der Niederschrift werden wir durch das Chemische Zentralblatt auf zwei Abhandlungen von A. R. UBBELOHDE aufmerksam (Proc. Roy. Soc. London (A) 159 (1937) 295 und 306), deren Ergebnisse von den unsrigen und denen früherer Beobachter recht erheblich abweichen. Als Beispiel seien die Zahlen UBBELOHDES für Q_{\max} angeführt. Er findet für $H-Pd$: $Q_{\max} = 1.9$ bis 2.2 (statt 1.69), für $D-Pd$: $Q_{\max} = 2.3$ bis 2.6 (statt 1.92).

In Fig. 3 sind die Werte für Q in Abhängigkeit von der Stromdichte eingezeichnet, darunter zum Vergleich die von A. COEHN und

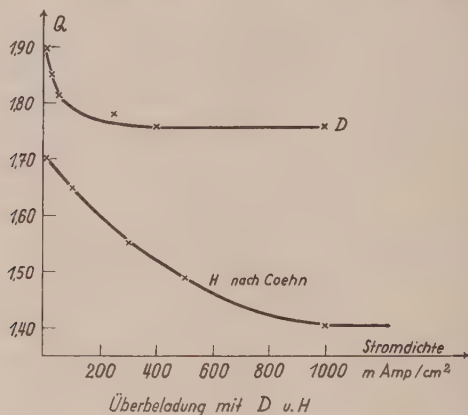


Fig. 3.

H. JÜRGENS¹⁾ für $Pd-H$ ermittelte „Übersättigungskurve“. Von quantitativen Unterschieden abgesehen, ist der Verlauf beider Kurven sehr ähnlich.

Besprechung der Tabellen 1 und 2 und der Figuren 2 und 3.

Die Wasserstoffkurve der Fig. 2 stimmt mit der von F. FISCHER gemessenen und von A. COEHN und H. JÜRGENS bestätigten Kurve sehr gut überein.

Wie zu erwarten war, beeinflusst die Absorption von Deuterium den elektrischen Widerstand des Palladiums in ähnlicher Weise wie die Aufnahme von Wasserstoff. Die Unterschiede sind folgende:

1. Die auf die Einheit des Widerstandes bezogene größte Widerstandserhöhung ($Q_{\max} - 1$) beträgt

für Wasserstoff	0'69
für Deuterium	0'92.
2. Die zu Q_{\max} gehörige Konzentration ist

für Wasserstoff	$Pd H_{0'79}$
für Deuterium	$Pd D_{0'66}$.

Diese Werte sind zugleich die Sättigungskonzentrationen der kathodischen Beladung. Bei gleicher (niedriger) Stromdichte

¹⁾ COEHN, A. und JÜRGENS, H., loc. cit., S. 201, Fig. 22.

und Temperatur wird also kathodisch mehr H aufgenommen als D . Entsprechend wird bei der Beladung des Palladiums mit den molekularen Gasen bei gleichen Drucken und Temperaturen H_2 reichlicher aufgenommen als D_2 ¹⁾.

3. Beim Wasserstoff wächst Q über einen breiten Konzentrationsbereich geradlinig mit der aufgenommenen Gasmenge; beim Deuterium nimmt der Widerstand rascher zu als die Konzentration des Deuteriums. Die Kurve ist konvex gegen die Konzentrationsachse.
4. Bei Übersättigung unter wachsenden Stromdichten sinkt der Widerstand bis zu einem Grenzwert. $Q-1$ fällt
 bei Wasserstoff von 0'69 bis 0'41
 bei Deuterium von 0'92 bis 0'76.

Die Zahlen der Tabelle 1 und anschaulicher Fig. 2 lassen erkennen, daß bei gleicher atomarer Konzentration Deuterium den Widerstand des Palladiums stärker erhöht als der Wasserstoff. Bei dem Atomverhältnis $D(H):Pd = 0'65:1$ ist die relative Widerstandserhöhung durch Deuterium (0'92) um 60 % größer als durch Wasserstoff (0'58). — Von der unter 3. erwähnten Verschiedenheit der beiden Kurven wird noch am Schluß die Rede sein.

Die magnetische Suszeptibilität von Palladium—Deuterium-Legierungen.

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften dienten Drähte aus reinem Palladium von 1 mm Durchmesser und etwa 110 mm Länge. Sie wurden an beiden Enden eben abgeschliffen, mit Chloroform gereinigt und 1 Stunde bei 500° im Vakuum geglüht. Die Beladung vollzog sich in einem reagensglasartigen Gefäß, in dessen Schliffkappe die Zuleitungsdrähte für die Elektroden eingekittet waren. An einem Zuleitungsdraht aus Platin hing die Palladiumdrahtkathode, sie war in voller Länge in gleichem Abstand von einem als Anode geschalteten Drahtnetzzyylinder aus Platin umgeben. Das mit der Glaskappe verschmolzene Gasableitungsrohr tauchte in Quecksilber. Beladen wurde in 1 mol. H_2SO_4 oder 1 mol. D_2SO_4 mit einer Stromdichte von 5 mA/cm². Die Anordnung führte zu einer sehr gleichmäßigen Beladung des Palladiumdrahtes, so daß es bei den magnetischen Messungen gleichgültig war, welches Drahtende nach unten oder oben zeigte.

¹⁾ Vgl. die vorangehende Abhandlung.

Die vom Palladium aufgenommene D -(H -)Menge wurde nach dem Vorschlag von W. ROSENHALL (loc. cit.) unmittelbar nach der magnetischen Untersuchung durch Erhitzen des Drahtes auf 500° im Vakuum und Messen des abgepumpten Gases bestimmt.

Nach der Beladung wurden die Drähte in der Regel sofort auf ihren Magnetismus geprüft. Übrigens änderte sich die magnetische Suszeptibilität bei Aufbewahren in Luft oder Xylol auch nach vielen Stunden nicht¹⁾. Für die magnetischen Messungen stand ein kleiner Elektromagnet von LEYBOLD und eine Feldstärke von 5870 Gauß zur Verfügung. Dabei betrug die scheinbare Gewichtsänderung des reinen Palladiums 8·5 mg, die der höchst beladenen Legierung nur 0·2 mg. Die Wägungen waren auf etwa 0·05 mg genau. Sie wurden bei 18° bis 22° C durchgeführt und waren sehr gut reproduzierbar.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Jeder beladene Draht wurde in zwei Lagen untersucht, indem Oben und Unten vertauscht wurde. Beide Messungen sind nebeneinander angeführt.

Tabelle 3. H_2 -Pd.

Aufgenommener Wasserstoff in		Magnetische Atomsuszeptibilität ($\chi \cdot 10^6$)		
Vol. H_2 /1 Vol. Pd	Atome H/Pd			
0	0	+ 543·8	+ 542·4	+ 535·6
220	0·175	+ 390	+ 390	
366	0·291	+ 297	+ 290	
521	0·413	+ 171·4	+ 170·6	
729	0·579	+ 50·9	+ 51·5	
885	0·702	- 18·3	- 16·3	

 D_2 -Pd.

Aufgenommenes Deuterium in		Magnetische Atomsuszeptibilität ($\chi \cdot 10^6$)		
Vol. D_2 /1 Vol. Pd	Atome D/Pd			
0	0	+ 543·8	+ 542·4	+ 535·6
41	0·033	+ 501	+ 491	
119	0·094	+ 435	+ 429	
141	0·112	+ 441	+ 439	
239	0·190	+ 372	+ 410	
307	0·244	+ 311	+ 308	
429	0·340	+ 255	+ 256	
765	0·607	+ 17·3	+ 25·2	
794	0·630	\pm 0·0	\pm 0·0	
820	0·651	- 9·1	- 6·3	

¹⁾ Ein Draht mit 521 Volumen H_2 in Luft war nach 3 Stunden unverändert, ein Draht mit 239 Volumen D_2 in Luft oder Xylol war nach 24 Stunden unverändert.

In Fig. 4 sind die bei verschiedenen Konzentrationen von D und H gewonnenen Werte für $\chi \cdot 10^6$ mit der von SVENSSON¹⁾ für $Pd-H$ gefundenen Kurve zusammengestellt. Diese verläuft etwas höher als die unsrige; der Wert für reines Palladium 590 ist ein wenig größer als unserer, wahrscheinlich wegen der verschiedenen Reinheit der Palladiumdrähte. Im übrigen ist die Übereinstimmung der beiden $Pd-H$ -Kurven sehr gut. Auch unsere Kurve hat im schwach diamagnetischem Gebiet einen Knickpunkt in der Nähe von $PdH_{0.66}$.

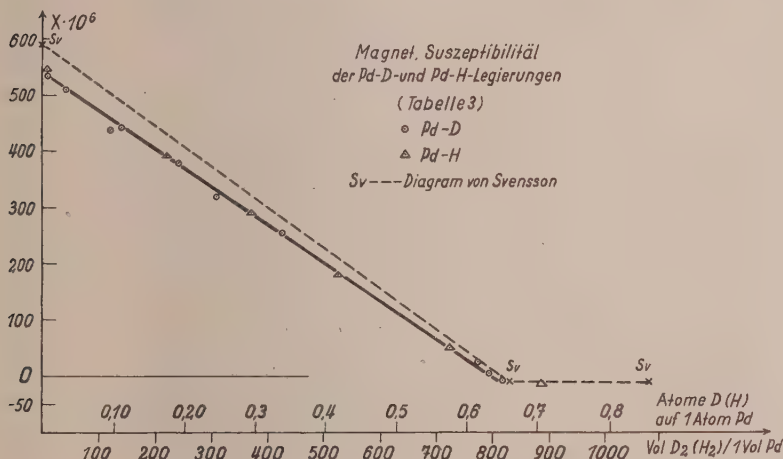


Fig. 4.

Die Werte für Deuterium fallen praktisch auf die Wasserstoffkurve. Der höchsten mit D_2 erreichten Beladung $PdD_{0.66}$ entspricht ein χ -Wert von $-9 \cdot 10^{-6}$. Größere Beladungen lassen sich mit Deuterium (vgl. S. 66) bei geringen Stromdichten nicht herstellen²⁾, so daß der weitere Verlauf der D -Kurve im diamagnetischen Gebiet nicht ermittelt werden konnte. Wahrscheinlich ist er der gleiche wie bei H_2 .

Bis zu einer Konzentration von 0.66 Atomen auf 1 Atom Metall setzen also äquiatomare Mengen von Wasserstoff und Deuterium den Paramagnetismus des Palladiums in gleichem Maße herab.

¹⁾ SVENSSON, B., Ann. Physik (5) 18 (1933) 299. — GRUBE, G. u. WINKLER, O., Z. Elektrochem. 42 (1936) 815 finden für reines Pd : $\chi = 532 \cdot 10^{-6}$ ($18^\circ C$).

²⁾ Bei höheren Stromdichten „übersättigte“ Legierungen geben rasch Gas ab. Vgl. COEHN, A. und JÜRGENS, H., loc. cit.

Schluß.

Aus der Form der Isothermen und Isobaren für $Pd-D$ und $Pd-H$ (vgl. die vorangehende Abhandlung) geht hervor, daß der Aufbau der Legierungen in beiden Systemen sehr ähnlich sein muß. Auch die Deuteriumlegierungen bestehen aus α - und β -Phase, und wir haben auf Grund röntgenographischer Messungen schon früher¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Gitterkonstanten der einander entsprechenden D - und H -haltigen Phasen „gleich oder nur sehr wenig von einander verschieden seien“. In jüngster Zeit hat A. R. UBBELOHDE mit vollkommeneren Mitteln die Richtigkeit dieser Aussage bestätigt. Er fand, daß die Gitterkonstanten der D -haltigen α - und β -Phasen etwas kleiner sind als die der H -haltigen; die Unterschiede betragen für die gesättigte α Phase: 0.0013 \AA , für die untere Konzentrationsgrenze der β -Phase: 0.0105 \AA . — Die Beziehungen zwischen Gitterkonstante und Wasserstoffkonzentration sind von G. ROSENHALL³⁾ eingehend geprüft worden. Er kommt für die β -Phase zu einer unteren Grenzkonzentration von $PdH_{0.66}$. Daß dieser Konzentration eine besondere Bedeutung zukommt, folgt auch aus dem Verlauf der Kurve für die magnetische Suszeptibilität (vgl. Fig. 4).

Für $Pd-D$ liegen keine brauchbaren Untersuchungen über die untere Grenzkonzentration der β -Phase vor. Da die Kurve der magnetischen Suszeptibilität bei $Pd-D$ ebenso verläuft wie bei $Pd-H$, so liegt es nahe, die gleiche Grenzkonzentration, also $PdD_{0.66}$, anzunehmen.

Versucht man diese Ergebnisse mit den Widerstandskonzentrationskurven der Fig. 2 in Einklang zu bringen, so stößt man auf Schwierigkeiten. Zwar fällt beim $Pd-D$ die zu Q_{\max} gehörige Konzentration sehr nahe zusammen mit der eben angenommenen Grenzkonzentration der β -Phase. Bei der Kurve für $Pd-H$ aber ist das keineswegs der Fall, denn hier liegt Q_{\max} nicht bei 0.66, sondern bei 0.79 Atomen H , ein Unterschied weit außerhalb aller Fehlermöglichkeiten⁴⁾. Die von

¹⁾ SIEVERTS, A. und DANZ, W., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 158. ²⁾ Die Gitterkonstanten sind nach UBBELOHDE (Pd 3.883 \AA) für PdD $3.8858 (\alpha)$, $4.0155 (\beta)$; für PdH $3.8871 (\alpha)$, $4.0260 (\beta)$. Es sei daran erinnert, daß nach E. ZINTL und A. HARDER (Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 478) das LiD eine um 0.5 % kleinere Gitterkonstante hat als LiH . ³⁾ ROSENHALL, G., Ann. Physik (5) **18** (1933) 150. ⁴⁾ Die Richtigkeit der zuerst von FISCHER aufgestellten Kurve kann kaum bezweifelt werden. Wir halten es deshalb für verfehlt, wenn G. ROSENHALL (Ann. Physik (5) **24** (1935) 297) in Fig. 3 seiner Abhandlung die FISCHERSche Kurve korrigiert, indem er ihre Form beibehält, $Q_{\max} = 1.69$ aber bei $PdH_{0.66}$ einzeichnet.

ROSENHALL röntgenographisch ermittelte Grenzkonzentration ist dagegen auf der FISCHERSchen Kurve nicht zu erkennen¹⁾).

Eine weitere Schwierigkeit bietet die qualitative Verschiedenheit der beiden Widerstandskurven in Fig. 2. Der zur Konzentrationsachse konvexe Verlauf²⁾ der D -Kurve gegenüber der überwiegend geradlinigen H -Kurve ist überraschend und bisher nicht zu deuten. Die Beziehung zwischen elektrischem Widerstand und Phasenaufbau sind also nicht einfach und übersichtlich: „infolge der zahlreichen Faktoren, die den elektrischen Widerstand eines Übergangsmetalls beeinflussen können, ist er keine sehr geeignete Eigenschaft, um das Verhalten von H und D zu vergleichen“³⁾.

Zusammenfassung.

1. Deuterium erhöht den elektrischen Widerstand von Palladium stärker als Wasserstoff. Die relative Widerstandserhöhung der Legierung $Pd D_{0.66}$ ist 0.92, die der Legierung $Pd H_{0.66}$ nur 0.58.

2. Die höchste relative Widerstandserhöhung beträgt bei Deuterium 0.92, beim Wasserstoff 0.69; die zugehörigen Konzentrationen liegen bei $Pd D_{0.66}$ und $Pd H_{0.79}$.

3. Die Widerstandskonzentrationskurve der $Pd-D$ -Legierungen verläuft konvex gegen die Konzentrationsachse, die der $Pd-H$ -Legierungen dagegen vorwiegend geradlinig.

4. Bei Überbeladung des Palladiums unter steigenden Stromdichten fällt der Widerstand bei Deuterium und bei Wasserstoff unter den Höchstwert bis zu einem unteren Grenzwert.

5. Äquiatomare Mengen von Deuterium und Wasserstoff setzen die magnetische Suszeptibilität des paramagnetischen Palladiums in gleicher Weise herab.

¹⁾ Früher ist die Konzentration für Q_{max} , also $Pd H_{0.79}$, von uns als Grenzkonzentration der β -Phase angenommen worden, weil bei höheren Temperaturen Grenzkonzentration und Widerstandsmaximum nahe zusammenfallen (BRÜNING, H. und SIEVERTS, A., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 409). ²⁾ Nach den Erfahrungen bei $Pd-H$ -Legierungen ist nicht anzunehmen, daß Unregelmäßigkeiten oder zeitliche Änderungen in der Verteilung des Deuteriums die Form der Kurve beeinflußt haben. Denn nach A. COEHN und W. SPECHT (Z. Physik **62** (1930) 1) ist der Widerstand eines H -beladenen Pd -Drahtes von der Verteilung des H im Draht unabhängig. — Alterungserscheinungen sind von G. ROSENHALL (loc. cit.) wohl an H -beladenen Palladium-Silberdrähten, nicht aber an Palladiumdrähten beobachtet worden. ³⁾ UBBELOHDE, loc. cit., S. 308.

Jena, Chemisches Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität.

27. Juli 1937.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung LXXV: Stickstoffkörper 6 (Imidoäther).

Von

K. W. F. Kohlrausch und R. Seka.

(156. Mitteilung aus dem Physikalischen und organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

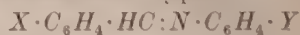
(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 37.)

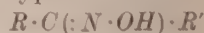
Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von Imidokohlensäure-diäthylester, Acet- und Propion-imido-äthyläther, Acetimido-propyläther, Benzinimido-methyl- und -äthyläther und von *N*-Äthyl-acetamid. In der Diskussion wird der spektrale Typus der Körper $R \cdot C(:NH) \cdot OR$ sowie der Wert der $C:N$ - und der NH -Frequenz besprochen; letzteres insbesondere mit Rücksicht auf die FÖRSTERsche Theorie. An Hand der Spektren von alkylierten und nichtalkylierten Saureamiden wird deren Enolisierung und Fähigkeit zur „Scherenbindung“ kurz erörtert.

Über die charakteristische Frequenz der Doppelbindung $C:N$ ist bisher verhältnismäßig wenig bekannt. Heterocyclische ungesättigte Ringsysteme, wie etwa Pyrazol oder die Oxdiazole, deren RAMAN-Spektren häufig untersucht wurden, können zunächst nicht herangezogen werden, da es noch zu wenig geklärt ist, ob bei ihnen überhaupt „echte“ Doppelbindungen vorhanden, und wenn ja, wie diese durch die Ringspannung beeinflusst sind. Beobachtungen an Körpern mit strukturell gesicherter $C:N$ -Bindung wurden unseres Wissens nur durchgeführt:

Von BONINO und CELLA¹⁾ an Benzalanilinen vom Typus

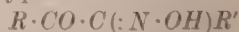


Von BONINO und MANZONI²⁾ an Oximen vom Typus



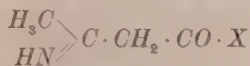
Dazu von BONINO, MANZONI und PRATESI³⁾ an Pyrrol-aldoxim und von GOUBEAU⁴⁾ an Acetaldoxim.

Von MILONE⁵⁾ an Isonitrosoketonen vom Typus



-
- ¹⁾ BONINO, G. B. und CELLA, P., Rend. Accad. Lincei (6) 15 (1932) 568.
²⁾ BONINO, G. B. und MANZONI-ANSIDEI, R., Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 169.
³⁾ BONINO, G. B. und MANZONI-ANSIDEI, R. und PRATESI, P., Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 348. ⁴⁾ GOUBEAU, J., Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 912.
⁵⁾ MILONE, M., Atti Congr. naz. Chim. pura, appl. (I) 5 (1936) 402.

Die überwiegende Mehrzahl der Messungen betrifft also die $C:N$ -Bindung in der Oximgruppe $>C:N\cdot OH$ bzw. in deren Äther $>C:N\cdot OR$; Erfahrungen über die Imidogruppe $>C:NH$ scheinen nicht vorzuliegen. Es dünkte uns nun aus verschiedenen Gründen von besonderem Interesse, diese Lücke auszufüllen. Einerseits tritt diese Gruppe bei der „Ketimid-Enamin-Tautomerie“ des β -Amino-crotonsäureesters bzw. des β -Amino-äthyliden-acetons auf, wobei üblicherweise ein Gleichgewicht zwischen den Formen A und B



A: Ketimid



B: Enamin

angenommen wird ($X = OR$ für den Ester, $X = R$ für das Keton). Beim Versuch¹⁾, die sehr linienreichen RAMAN-Spektren dieser Substanzen zu deuten und die im Frequenzgebiet der Doppelbindung auftretenden Linien den möglichen Doppelbindungen ($C:N$, $C:C$, $C:O$) in beiden Formen zuzuordnen, hat sich die Unkenntnis des spektralen Verhaltens der Imidogruppe sehr unangenehm fühlbar gemacht.

Andererseits hat neben der $C:N$ -Frequenz der Imidogruppe $C:NH$ auch die NH -Frequenz neuerdings an Interesse gewonnen. Kürzlich hat FÖRSTER²⁾ aus dem von VAN VLECK³⁾ für das C -Atom entwickelten quantenmechanischen Modell des Valenzelektronensystems abgeleitet, daß wegen des Unterschiedes in der Elektronenkonfiguration von C und N ($2s^2p^3$ -Konfiguration bei C , dagegen fast reine $2p$ -Zustände beim dreiwertigen Stickstoff) sich die Stickstoffbindungen in verschiedenen Belangen anders verhalten sollten wie die Kohlenstoffbindungen: Es sollten z. B. bei Ringspannung zwar die $C\cdot C$ -Bindungen, nicht aber die $N\cdot N$ -Bindungen an Festigkeit verlieren; und es sollten die CH -Bindungen an Festigkeit gewinnen, wenn das C -Atom im gespannten Ring oder an einer Mehrfachbindung ($:CH_2$, $:CH$) liegt, die NH -Bindungen sollten jedoch gegen diese Konfigurations-einflüsse unempfindlich sein.

Diese theoretischen Aussagen stehen bezüglich der $C\cdot C$ -Ring- und der CH -Bindungen im Einklang mit dem Experiment⁴⁾. Bezüg-

¹⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 976. Mh. Chem. **70** (1937) 226. ²⁾ FÖRSTER, TH., Naturwiss. **25** (1937) 366 sowie Vortrag bei der Bunsentagung in Graz, Mai 1937. ³⁾ VAN VLECK, J. H., J. chem. Physics **1** (1933) 219; **2** (1934) 20. ⁴⁾ Vgl.: KOHLRAUSCH, K. W. F. und SEKA, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729 sowie: KOHLRAUSCH und Mitarbeiter, Z. Elektrochem. **43** (1937) 282, 285, 288. Mh. Chem. **70** (1937) 44 und 377.

lich der NH -Bindungen ist uns nur eine Bemerkung von M. FREY-MANN und R. FREYMANN¹⁾ bekannt, derzufolge der in ultraroter Absorption gemessene dritte Oberton der NH -Frequenz in der Gruppe $>C:NH$ des Benzimido-äthyläthers Normalwert aufweist; allerdings handelt es sich hier um die Erfahrung an einer einzigen Substanz, wobei die Sicherheit der Aussage dadurch etwas leidet, daß in Absorption außer den Obertönen auch Kombinationstöne auftreten können und die Zuordnung einer Absorptionsstelle zu einer bestimmten Grundfrequenz nicht immer eindeutig ist.

Wir haben nun die Aufgabe, die RAMAN-Spektren von Substanzen mit $C:N$ -Bindung bereitzustellen, selbst in Angriff genommen und berichten zunächst über die an einigen Imidoäthern gewonnenen Ergebnisse. Im Anhang sind die präparativen Angaben und die RAMAN-Frequenzen für die folgenden Substanzen zusammengestellt: 1. Imidokohlensäure-diäthylester, 2. Acetimido-, 3. Propionimido-äthyläther, 4. Acetimido-propyl-, 5. Benzimido-methyl-, 6. Benzimido-äthyläther. Angeschlossen ist 7. eine Beobachtung an N -Äthyl-acetamid.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Der spektrale Typus der Imidoäther.

Wäre die Konfiguration dieser Moleküle nicht bereits bekannt, so könnte man sie aus den Spektren ableiten: Wie Fig. 1 zeigt, sind sie strukturell wie Ester der Imidosäuren, d. i. als $R \cdot C(:NH) \cdot OR'$, zu formulieren, denn ihr spektraler Typus entspricht genau dem der entsprechenden Fettsäureester $R \cdot C(O) \cdot OR'$. Doch ist der Austausch der $C:O$ - durch die $C:NH$ -Gruppe sofort an der Verschiebung der Doppelbindungslinie um rund 80 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen und an dem Neuauftreten der NH -Frequenz, deren Wert in der Figur rechts angeschrieben ist, zu erkennen.

2. Die $C:N$ -Frequenz.

In der Tabelle 1 stellen wir die bis jetzt bekannten Werte der $C:N$ -Frequenz in den Gruppen $C:NH$, $C:N \cdot OH$, $C:N \cdot OCH_3$, $ArHC:N \cdot Ar$ und in den Salzen $C:N \cdot OMe$ zusammen. Die Literatur zu Nr. 1, 2 und Nr. 6 bis Nr. 27 wurde in der Einleitung angegeben; bezüglich Nr. 2 bis 5 vergleiche man Abschnitt 4 der Diskussion. — Die angegebenen Zahlenwerte liegen zwischen 1590 und 1660, also ungefähr im gleichen Frequenzintervall wie die zur $C:C$ -Bindung gehörigen.

¹⁾ FREYMANN, M. und FREYMANN, R., J. Physique Radium (VII) 7 (1936) Anmerkung auf S. 480.

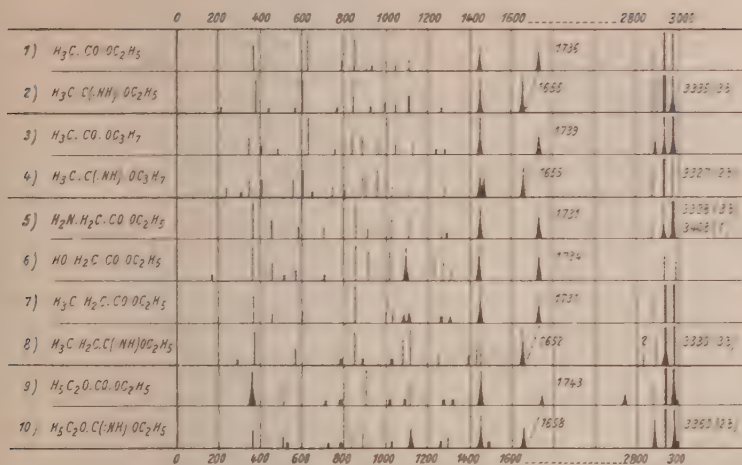


Fig. 1. Vergleich zwischen den Spektren der Fettsäureester und Imidoäther. Nr. 2, 4, 8, 10 siehe Anhang; Nr. 1 und 7 (Essig- und Propionsäure-äthylester) vgl. KOHLRAUSCH, KÖPPEL und PONGRATZ¹; Nr. 3 (Essigsäure-propylester) vgl. CHENG²; Nr. 5 und 6 (α -Amino- und α -Oxy-essigsäure-äthylester) vgl. KAHOVEC und KOHLRAUSCH³; Nr. 9 (Kohlensäure-diäthylester) vgl. KOHLRAUSCH und PONGRATZ⁴.

Für eine Diskussion des Einflusses der Substitution an *C* und *N* auf die Höhe der *C:N*-Frequenz ist das Erfahrungsmaterial noch zu wenig umfangreich und zu widerspruchsvoll: es sei nur darauf verwiesen, daß beim Vergleich der Beispiele 12 mit 18 und 13, 14, 15 mit 17 ein deutlicher Einfluß des Ersatzes von Alkyl durch Aryl als Substituent von *C* auf die *C:N*-Frequenz in der Oxingruppe zu bemerken ist, und zwar im selben Sinn (Erniedrigung), wie die *C:O*-Frequenz durch einen solchen Substituentenwechsel beeinflußt wird. Der Vergleich der Beispiele 6, 7, 8, 9 mit 10, 11 zeigt jedoch nichts dergleichen bezüglich der *C:N*-Frequenz in der Imidogruppe. Die Verhältnisse scheinen also wenig einfach und Regeln nur aus einem großen und nicht leicht zu beschaffenden Beobachtungsmaterial ableitbar zu sein⁵⁾.

1) KOHLRAUSCH, K. W. F., KÖPPL, F. und PONGRATZ, A., Z. physik. Chem. (B), **22** (1933) 359. 2) CHENG, H. C., Z. physik. Chem. (B), **24** (1934) 293. 3) KAHOVEC, L. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Mh. Chem. **68** (1936) 319. 4) KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1355. 5) Nach Abschluß der Arbeit kamen noch Messungen von M. MILONE (R. Accad. d. Sci. Torino 1937, Nr. 15) an Oximen zu unserer Kenntnis. Er findet als C : N -Frequenz der Gruppe C : N -OH die Werte: 1666 (6) in Acetaldoxim, 1661 (5) in Propionaldoxim, 1652 (6) in Diäthyl- und 1658 (5) in Di-(n)-propyl-ketoxim.

22 (1933) 359. ²⁾ CHENG, H. C., Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 293. ³⁾ KAHOVEC, L. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Mh. Chem. 68 (1936) 319. ⁴⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F.

und PONGRATZ, A., Ber. dtsh. chem. Ges. **66** (1933) 1355. 5) Nach Abschluß der

Arbeit kamen noch Messungen von M. MILONE (R. Accad. d. Sci. Torino 1937, Nr. 15) an Oximen zu unserer Kenntnis. Er findet als $C:N$ -Frequenz der Gruppe $C:N-OH$ die Werte: 1666 (6) in Acetaldoxim, 1661 (5) in Propionaldoxim, 1652 (6) in Diäthyl- und 1658 (5) in Di-(*n*)-propyl-ketoxim.

Tabelle 1. Die $C:N$ -Frequenz.I. In der Gruppe $>C:NH$.

1. Amino-äthyliden-aceton (Ketimidform)	$H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3$	1595 (2)
2. Amino-cretonsäures Äthyl (Ketimidform)	$H_5C_2O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3$	1615 (12)
3. Harnstoff (Isoform)	$H_2N \cdot C(:NH) \cdot OH$	1593 (2)
4. Acetamid (Isoform)	$H_3C \cdot C(:NH) \cdot OH$	1611 (2)
5. Propionamid	$H_5C_2 \cdot C(:NH) \cdot OH$	1606 (2)
6. Acetimido-äthyläther	$H_3C \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$	1655 (5b)
7. Acetimido-propyläther	$H_3C \cdot C(:NH) \cdot OC_3H_7$	1655 (3b)
8. Propionimido-äthyläther	$H_5C_2 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$	1652 (5)
9. Imidokohlensäure-diäthyläther	$H_5C_2O \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$	1658 (2)
10. Benzimido-methyläther	$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OCH_3$	1653 (2)
11. Benzimido-äthyläther	$C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$	1648 (3)

II. In der Gruppe $>C:N \cdot OH$.

12. Acetaldoxim	$H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$	1653 (st)
13. Methyl-äthyl-ketoxim	$H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_2H_5$	1663 (5)
14. Methyl-propyl-ketoxim	$H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_3H_7$	1658 (5)
15. Methyl-butyl-ketoxim	$H_3C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_4H_9$	1655 (5)
16. Isonitroso-ketone	$R \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R'$	1650
17. Acetophenon-oxim	$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$	1623 (2)
18. Benzaldoxim	$C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$	1628 (5)
19. Pyrrol-aldoxim	$(C_4H_3NH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot H$	1636 (4)

III. In der Gruppe $>C:N \cdot OCH_3$.

20. Methyl-äthyl-ketoxim-0-methyl- äther	$H_3C \cdot C(:N \cdot OCH_3) \cdot C_2H_5$	1636 (5)
21. Campheroxim-0-methyläther	$-C(:N \cdot OCH_3)-$	1651 (5)

IV. In der Gruppe $>Ar \cdot HC:N \cdot Ar$.

22. Benzal-anilin	$C_6H_5 \cdot HC:N \cdot C_6H_5$	1637 (5)
23. <i>p</i> -Chlor-benzal-anilin	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot HC:N \cdot C_6H_5$	1629 (5)
24. Benzal- <i>p</i> -chlor-anilin	$C_6H_5 \cdot HC:N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	1634 (5)

V. In Salzen $>C:N \cdot OMe$.

25. <i>Na</i> -Salz von Nr. 17		1548 (5)
26. <i>Na</i> -Salz von Nr. 18		1547 (5)
27. <i>Na</i> -Salz des <i>o</i> -Chlor-benzaldoxim		1541 (5)

3. Die NH -Frequenz der Imidogruppe $C:NH$.

Wir geben im folgenden eine Gegenüberstellung der zu vergleichenden NH -Valenzfrequenzen:

Alkylamine	$R \cdot NH_2$;	Mittelwerte ¹⁾ :	3313(3)	3367(1'5)
Dialkylamine	$R \cdot NH \cdot R$;			
Dimethylamin ¹⁾	3343(2)	} Mittelwert: 3329(2b)		
Diäthylamin ²⁾	3315(3)			
Dipropylamin ³⁾	3329(1b)			
Imidoäther	$R \cdot C(:NH) \cdot OR'$			
$R = CH_3$;	$R' = C_2H_5$	3335(3b)	} Mittelwert: 3337(2b)	
$R = CH_3$;	$R' = C_3H_7$	3327(2b)		
$R = C_2H_5$;	$R' = C_2H_5$	3330(3b)		
$R = OC_2H_5$;	$R' = C_2H_5$	3360(2b)!		
$R = C_6H_5$;	$R' = CH_3$	3336(00)		
$R = C_6H_5$;	$R' = C_2H_5$	3333(00)		

Während also beim Übergang $C \cdot CH_2 \cdot C$ nach $C : CH_2$ die CH -Valenzfrequenzen bekanntlich um rund 100 cm^{-1} zunehmen, bleibt nach obiger Zahlenzusammenstellung die NH -Frequenz, beim Übergang $C \cdot NH \cdot C$ nach $C : NH$ konstant. Dies scheint eine schöne Bestätigung für die Richtigkeit der eingangs erwähnten FÖRSTERSchen Überlegungen zu sein.

4. N-alkyliertes Acetamid.

Wir haben⁴⁾ seinerzeit *N*-Methyl-Acetamid hergestellt und aufgenommen, um an den Veränderungen des Spektrums gegenüber dem des nichtmethylierten Acetamides Aufschlüsse über die Enolisierung $H_3C \cdot CO \cdot NH_2 \longleftrightarrow H_3C \cdot C(:NH) \cdot OH$ zu erhalten. Das Ergebnis war jedoch in präparativer Hinsicht nicht befriedigend. Mit verbesserter Darstellungsweise haben wir nun *N*-Äthyl-Acetamid hergestellt und von der sehr reinen, farblosen und lichtbeständigen Substanz ein einwandfreies RAMAN-Spektrum erhalten.

Für das Frequenzgebiet der Doppelbindung stehen uns bei alkyltierten und nichtalkyltierten Säureamiden die folgenden Ergebnisse zur Verfügung:

1. Harnstoff ⁵⁾	$H_2N \cdot CO \cdot NH_2$	1593(3b)	1655(1 $\frac{1}{2}$)
2. Tetramethylharnstoff ⁵⁾	$(H_3C)_2N \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$	—	1636(4b)
3. Acetamid ⁵⁾	$H_3C \cdot CO \cdot NH_2$	1611(2)	1660(3b)
4. <i>N</i> -Äthyl-acetamid	$H_3C \cdot CO \cdot NH(C_2H_5)$	—	1649(3b)
5. Propionamid ⁵⁾	$H_5C_2 \cdot CO \cdot NH_2$	1606(2b)	1664(4b)

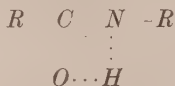
¹⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F., Mh. Chem. **68** (1936) 349. ²⁾ S. R. E., S. 312.

³⁾ Unveröffentlicht. ⁴⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Mh. Chem.

70 (1937) 226. ⁵⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176. Mh. Chem. **70** (1937) 226.

Von den zwei Doppelbindungsfrequenzen in Nr. 1, 3, 5 verschwindet die tiefere sowohl bei vollständiger (Nr. 2) als bei teilweiser (Nr. 4) Methylierung der NH -Gruppe. So wie früher¹⁾ schließen wir daraus, daß die um 1600 gelegene Frequenz zu einer Isoform gehört und ordnen sie der $C:NH$ -Gruppe zu (vgl. Nr. 3 bis 5 in Tabelle 1).

Wir bemerken ferner, daß das Spektrum von Molekül Nr. 4 eine zwar nicht starke, aber doch deutliche NH -Valenzfrequenz bei 3305 aufweist. M. FREYMANN und R. FREYMANN²⁾ folgern aus der Abnahme der Intensität dieser Frequenz in allen von ihnen im Ultrarot untersuchten monoalkylierten Säureamiden, daß die NH -R-Gruppe eine „Scherenbindung“



mit der benachbarten CO -Gruppe eingeht. Wenngleich wir selbst mehrfach³⁾ solche Pseudoringe (allerdings Sechseringe) in Erwägung zogen, glauben wir doch im vorliegenden Fall diesbezüglich sehr vorsichtig sein zu müssen. Vor allem wundern wir uns, daß hier die CO -Gruppe so wenig in Mitleidenschaft gezogen sein sollte, während sie bei den andern Fällen (Acetylaceton, Acetessigester, Aminoäthylidenaceton usw.) durch die Scherenbindung — wenn diese Erklärung überhaupt richtig ist — Frequenzverschiebungen zeigte bzw. nahezu RAMAN-inaktiv wurde. Jedenfalls aber möchten wir vor einer eingehenderen Diskussion dieser Hypothese mehr Versuchsmaterial bereitstellen und beabsichtigen daher eine nähere Untersuchung der alkylierten Säureamide durchzuführen.

Anhang.

1. Imidokohlensäure-diäthylester (BEILSTEIN III, S. 37). $H_5C_2O \cdot C (:NH) \cdot OC_2H_5$. Die Darstellung des Chlorimido-kohlensäure-diäthylesters und die Reduktion dieser Verbindung zum Imido-kohlensäureester erfolgte nach den von HOUBEN⁴⁾ verbesserten Methoden von SANDMEYER⁵⁾. Zur Reinigung wurde der

¹⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 976. ²⁾ FREYMANN, M. und FREYMANN, R., J. Physique Radium (VII) **7** (1936) 506. ³⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Ber. dtsh. chem. Ges.

67 (1934) 1465. Mh. Chem. **70** (1937) 226. ⁴⁾ HOUBEN, J. und SCHMIDT, E., Ber. dtsh. chem. Ges. **46** (1913) 2447, 2453. HOUBEN, J. und PFANKUCH, E. und KÜHLING, E., J. prakt. Chem. (2) **105** (1922) 7. HOUBEN, J. und ZIVADINOWITSCH, R., Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 2353. Vgl. auch: HOUBEN und WEYL, Die Methode der organischen Chemie. 2. Aufl. Bd. IV, 1924. S. 318. ⁵⁾ SANDMEYER, T., Ber. dtsh. chem. Ges. **19** (1886) 862.

Ester dreimal im Vakuum destilliert. Kp_{14} 42° bis 44° (Lit. Kp_{12} 40°); $n_{D,24} = 1.4140$, $n_{D,18.2}$ (umgerechnet) = 1.4166 (Lit.¹⁾ $n_{D,18.2} = 1.4170$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2339, m. F., $t = 14$, *Ugd s.* bis m.; Pl. 2340, o. F., $t = 9$, *Ugd st.*, *Sp st.*; $n = 39$.

$\Delta\nu = 364$ (2) (e, c); 508 (1) (e, c); 538 ($1/2$) (e); 722 (0) (e); 792 (0) (k, e); 838 (1) (k, e); 890 (3) (k, e); 1028 ($1/2$) (k, e); 1116 (2b) (k, e); 1265 ($1/2$) (e); 1296 (1) (k, e); 1449 (4) (k, f, e); 1482 (0) (k, e); 1658 ± 7 (2) (e); 2883 (4b) (k, e); 2935 ($7\frac{1}{2}$) (q, o, k, i, e); 2978 (6b) (q, o, k, e); 3360 (2) (q, k).

2. Acetimido-äthyläther (BEILSTEIN II, S. 182). $H_3C \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$. Darstellung über das Chlorhydrat, das nach den Angaben von PINNER²⁾ bzw. von REITTER und HESS³⁾ gewonnen wurde. Die Zerlegung des Chlorhydrates wurde hier mit 20% iger Lauge durchgeführt. Reinigung durch dreimalige Destillation. Kp_{731} 86° bis 89° (Lit. $Kp.$ 92 bis 95); $n_{D,16.2} = 1.4078$, umger. auf 18.8° : 1.4066 (Lit.¹⁾ $n_{D,18.8} = 1.4035$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2284 bzw. 2286, m. F., $t = 14$ bzw. 20; Pl. 2285, o. F., $t = 12$; *Ugd s.*, *Sp st.*; $n = 50$.

$\Delta\nu = 215$ (0) (k, e, c); 383 (4) (k, i, f, e, c); 442 (0) (e, c); 568 (0) (e); 605 (4) (k, e, c); 774 ($1/2$) (e, c); 844 (4) (k, e, c); 932 ($1/2$) (k, e); 996 (1) (k, e); 1046 (1) (k, e); 1109 (2 dopp.) (k, e); 1266 ($1/2$) (k, e); 1450 (4b) (k, e); $1655 \pm 6\frac{1}{2}$ (5b) (e); 2878 (4) (k, e); 2902 (5) (k); 2932 (12) (q, o, k, i, e); 2975 (7b) (q, o, k, i, e); 3335 (3) (q, p, o, k, i).

3. Propionimido-äthyläther (BEILSTEIN II, S. 245). $H_5C_2 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$. Darstellung über das Chlorhydrat, dessen Zerlegung hier und bei den folgenden Imidoverbindungen im wesentlichen nach den allgemeinen Angaben HOUBENS (in HOUBEN-WEYL, loc. cit., S. 305), also bei guter Kühlung mit 33% iger Kaliumcarbonatlösung erfolgte. Reinigung durch dreimalige Vakuumdestillation. Kp_{728} 108.5° bis 109.5° ; (Lit. $Kp.$ 112° bis 113°); $n_{D,19.3} = 1.4110$; umger. auf 16.9° : 1.4120 (Lit. [BRÜHL, loc. cit.] $n_{D,16.9} = 1.4103$). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2324, m. F., $t = 14$; Pl. 2325, o. F., $t = 14$; *Ugd s.*, *Sp st.*, $n = 43$.

$\Delta\nu = 297$ (0?) (e); 374 (4) (e, c); 454 ($1/2$) (e, c); 578 (2) (e, c); 790 ($1/2$) (e); 853 (4) (k, e, c); 890 (00?) (e); 1029 (0) (e); 1079 (3) (k, e); 1116 (4) (k, e); 1254 (1) (k, e); 1392 (1) (k, e); 1433 (2) (k, e); 1457 (3) (k, e); 1652 (5) (e); 2741 (1b) (k); 2837 (1?) (k); 2887 (3) (k, e); 2934 (10b) (q, k, i, e); 2975 (7) (q, p, o, k, i, e); 3330 (3) (q, p, k, i).

4. Acetimido-propyläther. $H_3C \cdot C(:NH) \cdot OC_3H_7$. Auch dieser in der Literatur noch nicht bekannte Imidoäther wurde ebenso wie Präparat 3 dargestellt. Reinigung durch dreimalige Destillation. Kp_{731} 110° bis 110.5° ; $n_{D,22.6} = 1.400$. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2343, m. F., $t = 14$, *Ugd s.*, *Sp s.*, Pl. 2346, o. F., verringerte Spaltbreite $Sp. 0.04$, $t = 20$, *Ugd st.*, *Sp m.*; $n = 41$.

$\Delta\nu = 239$ (1) (e); 308 ($1/2$?) (e); 357 (2) (e); 409 (2) (e); 563 (2) (e); 606 (3) (k, e, c); 648 ($1/2$) (k, e); 749 (1) (k, e); 806 ($1/2$) (e); 884 (2) (k, e); 907 (2) (e); 960 (3) (k, e); 1035 (1) (k, e); 1107 (1) (e); 1278 (1) (k, e); 1448 (3) (k, e); 1468 (3) (k, e); 1655 (3) (e); 2876 (4) (k, e); 2933 (9) (q, o, k, i, e); 2970 (5) (q, k, e); 3327 (2b) (q, o, k, i, e).

1) BRÜHL, J. W., Z. physik. Chem. **22** (1897) 373. 2) PINNER, A., Ber. dtsh. chem. Ges. **16** (1883) 1654. 3) REITTER, H. und HESS, E., Ber. dtsh. chem. Ges. **40** (1907) 3020.

5. Benzimido-methyläther (BEILSTEIN IX, S. 270). $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OCH_3$. Darstellung über das Chlorhydrat im wesentlichen wie bei Nr. 2, Zersetzung desselben wie bei Präparat 3. Reinigung durch dreimalige Vakuumdestillation. Kp_{15} 98° bis 98·5° (Lit. Kp_{14-15} 95° bis 97°, Kp_{13} 96°); $n_D, 21^{\circ} = 1\cdot5188$ (Lit. n_D ?). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2302, m. F., $t = 12$; Ugd st., Sp st.; Verfärbung nach gelb; Aufnahme o. F. unmöglich; $n = 22$.

$\Delta\nu = 242$ (3) (e); 283 (0) (e); 324 (0) (e); 369 ($1/2$) (e); 475 (1) (e); 615 (3) (e); 755 (2) (e, c); 823 (3) (e); 880 (1) (e); 999 (8) (f, e); 1026 (2) (e); 1092 (0) (e); 1159 (1) (e); 1190 (5b) (e); 1283 (1) (e); 1364 (0) (e); 1428 (2b) (e); 1602 (5b) (e); 1653 (2) (e); 2942 (1) (e); 3056 (3b) (e, Hg); 3336 (00) (e).

6. Benzimido-äthyläther (BEILSTEIN IX, S. 271). Darstellung über das Chlorhydrat wie bei Nr. 2; da dieses Chlorhydrat trotz längerem Trocknen im Exsiccator nicht vollständig durchkristallisierte, wurde das Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Äther angerieben und durch Absaugen auf einer trockenen Nutsche das kristallisierte Chlorhydrat von den in Äther löslichen öligen Anteilen befreit. Die Zerlegung des Chlorhydrates erfolgte wie bei Präparat 3. Reinigung durch dreimalige Fraktionierung im Vakuum. Kp_{15} 103·5° bis 104·5° (Lit. Kp_{15} 101° bis 102°); $n_D, 20^{\circ} = 1\cdot511$ (Lit. n_D ?). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2294, m. F., $t = 12$, Ugd m., Sp m.; $n = 25$; Verfärbung nach gelb, Aufnahme o. F. unmöglich.

$\Delta\nu = 165$ (1) (e); 253 (3) (e); 342 ($1/2$) (e); 474 ($1/2$) (e); 514 (0) (e, c); 618 (2) (f, e, c); 754 (1) (e); 821 (2) (e); 870 (2) (e); 998 (5) (f, e); 1027 (3) (e); 1099 (1) (e); 1155 (1) (e); 1195 (3b) (e); 1260 (1) (e); 1333 (0) (e); 1444 (2) (e); 1598 (3b) (e); 1648 ± 8 ($1/2$) (3) (e); 2928 (0) (e); 2975 (00) (e); 3333 (00) (e).

7. N-Äthyl-acetamid (Essigsäure-äthylamid) (BEILSTEIN IV, S. 109). $H_3C \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Zur Gewinnung eines möglichst reinen Präparates wurde folgendes Verfahren angewandt: Ein Gemisch, bestehend aus einem Volumteil Essigsäuremethylester und zwei Volumteilen reinem, wasserfreiem Äthylamin wurde, eingeschlossen in einem Bombenrohr, bei sommerlichen Temperaturen 1 Monat stehengelassen. Bei der Aufarbeitung erfolgte nach der Entfernung des überschüssigen Äthylamins und des gebildeten Methanols die Reinigung durch dreimalige Vakuumdestillation. Kp_{14} 98·5° (Lit. Kp 205°) $n_D, 21^{\circ} = 1\cdot4318$. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2344, m. F., $t = 14$; Pl. 2345, o. F., $t = 9$; Ugd m., Sp st.; $n = 39$.

$\Delta\nu = 290$ ($1/2$) (e); 381 (2) (e, c); 455 (0) (e); 616 (4) (k, e, c); 710 (0) (e); 777 ($1/2$) (e); 890 (3) (k, e); 936 (1) (k, e); 1072 (3) (k, e); 1149 (3) (k, e); 1295 (4b) (k, i, e); 1370 (1) (k, e); 1448 (3b) (k, e); 1649 ± 9 (3b) (e); 1731 (0?) (e); 2761 (1) (k); 2876 (4) (k, e); 2934 (8) (q, o, k, i, e); 2974 (3b) (q, k, e); 3305 (1b) (q, k).

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Atomwärme, Schmelz- und Verdampfungswärme sowie Entropie des Xenons¹⁾.

Mit einem Anhang: Ein einfacher Äthylenverflüssiger.

Von

Klaus Clusius und Luigi Riccoboni.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 8. 37.)

1. Einleitung. 2. Aus 11 Litern Rohxenon werden in einer Rektifikationskolonne 7·2 Liter reines Xenon abgetrennt. An diesem Gas werden 3. der Tripelpunktsdruck, 4. die Atomwärme zwischen 10° abs. und dem normalen Siedepunkt, 5. die Schmelzwärme, 6. die Verdampfungswärme am normalen Siedepunkt, 7. die calorische und statistische Entropie und 8. die chemische Konstante und die Dampfdruckkonstante ermittelt. Die wichtigsten Daten sind folgende:

Tripelpunktsdruck	611 ± 1·5 mm Hg
θ-Wert der Atomwärme zwischen 10° und 15° abs. 55°	
Schmelztemperatur	161·3° abs.
Schmelzwärme	548·5 cal/Mol
Verdampfungswärme am Siedepunkt (165·13° abs.)	3020 ± 3 cal/Mol
Calorische Entropie am Siedepunkt	37·66 ± 0·10 Clausius
Statistische Entropie am Siedepunkt.	37·58 Clausius
Dampfdruckkonstante j_p	+ 1·59 ₈ ± 0·02 ₂
Chemische Konstante j_k	+ 1·58 ₈

Der Umstand, daß der Tripelpunktsdruck nicht genauer als auf ± 1·5 mm Hg festzulegen war, wird auf einen Isotopeneffekt geschoben, zumal eine Reihe von Beobachtungen an anderen Elementen diesen Schluß nahe legen. Danach hat man bei allen Elementen oder Verbindungen, soweit sie keine Reinelemente oder nicht aus solchen aufgebaut sind, einen unscharfen Schmelzpunkt zu erwarten. Dieser Effekt dürfte in vielen Fällen gut nachweisbar sein.

Im Anhang 9. wird ein einfacher Äthylenverflüssiger beschrieben, mit dem das in der Arbeit als Badflüssigkeit benutzte Äthylen hergestellt wurde.

1. Einleitung.

Bei der Seltenheit der schweren Edelgase und besonders des Xenons ist eine Gewinnung in größerer Menge im Laboratorium ausgeschlossen. Daher war auch noch vor wenigen Jahren an die Durchführung einer Untersuchung, die wie die vorliegende immerhin 11 Liter Xenon verlangte, gar nicht zu denken. Inzwischen hat sich die Lage

¹⁾ Letzte Veröffentlichung über Entropie: CH₄. FRANK, A. und CLUSIUS, K., Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 291.

von Grund aus geändert, seitdem sich technische Anwendungen für die schweren Begleiter der Luft gefunden haben. Das Xenon erfährt damit ein gleiches Schicksal wie andere seltene Elemente, die in dem Augenblick, da sich die Technik ihrer bemächtigt, die Stellung einer wissenschaftlichen Kuriosität verlieren und dafür einen Platz unter den Gegenständen des täglichen Bedarfes erobern¹⁾.

Das Xenon überließ uns die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth freundlicherweise kostenlos. Wir sind allen beteiligten Herren für das bewiesene Entgegenkommen zu vielem Dank verpflichtet.

2. Gasreinigung.

Für die älteren Untersuchungen des Xenons stand immer nur eine kleine Gasmenge zur Verfügung, deren Reinigung sich schwierig und meist unvollkommen gestaltete, zumal alle Verluste möglichst vermieden werden mußten. Außer der fraktionierten Destillation ist die fraktionierte Adsorption zur Reinigung herangezogen worden. Wir wendeten zur Trennung des Xenons von den Begleitgasen erstmalig eine mit flüssigem Äthylen gekühlte Rektifikationskolonne an. Da der Siedepunkt des Xenons bei 165° abs. und der des Äthylens bei 169° abs. liegt, konnte das Xenon unter einem Überdruck von etwa 300 mm Hg in einem Bad mit Äthylen sehr bequem flüssig gehalten werden. Im Laufe der Arbeit wurden insgesamt 25 Liter flüssiges Äthylen benötigt. Eine einfache Anordnung zur Gewinnung dieses Kältemittels, das sich in vielen Fällen mit Vorteil verwenden läßt, werden wir im Anhang beschreiben.

Der wichtigste Bestandteil der in Fig. 1 abgebildeten Reinigungsapparatur ist die Kolonne *K*. Sie besteht hauptsächlich aus einer gläsernen Blase *B*, die das Destillationsgut enthält und einer gläsernen Spirale *Sp*₁. Beide sind in einen über die Leitung *L* evakuierbaren Mantel *M* eingeschmolzen. Auf dem Boden von *B* liegt eine ringförmige Chromnickelspirale, die als elektrisches Heizelement zur Zuführung der Verdampfungswärme des Blaseninhaltes dient. Die kurze Spirale *Sp*₂ wird als Rückflußkühler unmittelbar von der Badflüssigkeit umspült. Der Druck in der Kolonne wird von dem Hg-Manometer *M*₁ angezeigt. In die Kolonne kann das Gas durch das stopf-

¹⁾ Nach der Preisliste der Firma Hilger, London, vom Jahre 1931 kosteten damals 20 cm³ Xenon 14 Pfund. Vor 6 Jahren hätte unser Xenonvorrat von 11 Litern einen nominellen Wert von 150000 Reichsmark gehabt!

büchsenlose, hochvakuumdichte Feinventil V ein- bzw. ausgelassen werden.

Als Reinheitskriterium benutzten wir wieder Schärfe und Lage des Tripelpunktdruckes. Diese Messung ist einfach und genau auszuführen; vor allem ist sie aber unabhängig von den etwa fehlerhaften und vielleicht zeitlich veränderlichen Angaben eines Thermometers, das man stets zu Hilfe nehmen muß, wenn man den Wert des Dampfdruckes an einer anderen Stelle der Dampfdruckkurve feststellen will. Zur Ausführung der Tripelpunktsbestimmung dienten

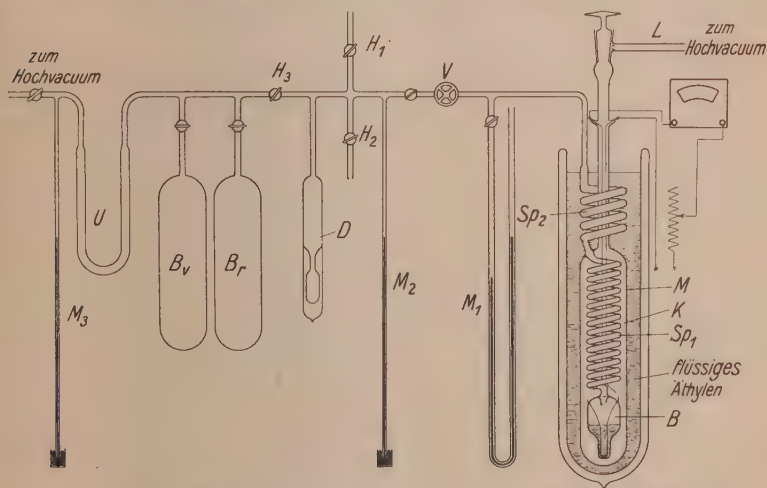


Fig. 1. Anordnung zur Reinigung von Xenon durch Rektifikation.

in der früher beschriebenen Weise¹⁾ das angeschmolzene Dewargefäß D und das Hilfsmanometer M_2 .

Die Kolben B_v und B_r nahmen den Vorlauf und den Rückstand der Rektifikation auf. Durch Kühlen des U-Rohres U mit flüssiger Luft konnte das rechts von H_3 befindliche Gas weggeholt und in die Ballons B_v und B_r verdampft werden. Das Rohxenon befand sich jenseits von H_1 in mehreren Kolben, die mit Zerschlagventilen verschlossen waren. An H_2 war ein 12 Liter fassender Vorratsballon zur Aufnahme des reinen Xenons angeschmolzen.

Zunächst wurde in den Mantel um die Kolonne etwas Wasserstoffgas eingelassen und nur der unterste Teil um die Blase B mit

¹⁾ CLUSIUS, K. und FRANK, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 422.

flüssiger Luft gekühlt. Die Hauptmenge des Rohxensons, das in flüssiger Luft noch einen Dampfdruck von etwa 3 mm aufwies, konnte dann einkondensiert werden. Der Rest wurde mit Hilfe des Dewargefäßes *D* und des U-Rohres *U* ausgefroren und dann ebenfalls möglichst vollständig in die Kolonne verdampft; dann wurde der Wasserstoff aus dem Kolonnenmantel weggepumpt und das Ventil *V* geschlossen. Durch diese Art des Einkondensierens werden alle schwer flüchtigen Verunreinigungen, insbesondere Wasserdampfspuren, von der Spirale Sp_2 und dem oberen Teil von Sp_1 ferngehalten, so daß sie sich bei der späteren Gasentnahme nicht beimengen können, sondern im unteren Ende der Kolonne verbleiben müssen.

Nun wird an Stelle der flüssigen Luft ein Dewargefäß mit Sichtstreifen über die Kolonne geschoben, das flüssiges Äthylen enthält. Gleichzeitig wurde der Heizstrom eingeschaltet; das Steigen der Temperatur kann am Steigen des Dampfdruckes am Manometer M_1 verfolgt werden. Nach einiger Zeit gerät das Xenon in ruhiges Sieden; der in Sp_2 kondensierte Anteil rinnt als dünner Film längs Sp_1 hinunter und tropft, nachdem er mit dem entgegenstreichenden Dampf in Austausch getreten ist, regelmäßig in die Blase zurück. Nach etwa 5 bis 10 Minuten ist der Gleichgewichtszustand eingetreten, wobei also die am leichtesten flüchtigen Anteile sich am Kopf der Kolonne angereichert haben und abgezogen werden können.

An Hand der folgenden Übersicht (Tabelle 1) kann der Verlauf der 70 Stunden währenden Rektifikation verfolgt werden. Besonders sorgfältig wurde der Vorlauf in 10 Fraktionen in etwa 64 Stunden abgetrennt. Dieser mußte der Lage der Dinge nach hauptsächlich die Verunreinigungen enthalten. Denn Beimengungen mit höherem Siedepunkt, als Xenon selbst aufweist, waren unwahrscheinlich; in der Tat konnten auch für ihr Vorhandensein keine Anzeichen gefunden werden. Als rund 10 % des Blaseninhaltes entnommen waren, näherte sich der Tripelpunktssdruck allmählich seinem endgültigen Werte. Zur Beurteilung der Schmelzpunktsschärfe sei bemerkt, daß ein Gang im Tripelpunktswert von ± 1 mm einer Temperaturänderung von $\pm 0.025^\circ$ entspricht. Für die nachstehend beschriebenen Versuche wurde dann allein Fraktion 11 benutzt, die ziemlich schnell, in etwa 6 Stunden, der Kolonne entzogen wurde. Der Nachlauf 12, der verworfen wurde, unterschied sich nicht merklich von der Hauptfraktion 11.

Tabelle 1.

Rektifikation des Rohxenons (Fabrikanalyse: 98 bis 99% X, Rest Kr).

	Abgezogene Menge in cm ³	Tripelpunktsdruck in mm Hg	Bemerkungen
Vorlauf 2540 cm ³	1	120	—
	2	120	um 400
	3	200	um 580
	4	350	um 587
	5	330	um 591
	6	250	606 — 611
	7	300	607 — 612
	8	270	609 — 612
	9	400	610 — 612
	10	200	610 — 612
Haupt- lauf }	11	7200	611 ± 1·5
Nachlauf	12	1200	611 ± 1·5

Beim Erwärmen des festen Xenons in den Ausfriertaschen beobachteten wir öfters ein bläuliches Aufblitzen, das sogar im hellen Zimmer zu sehen war. Vermutlich handelt es sich dabei um elektrische Entladungen, da durch Reiben und Anfassen des Rohres die Erscheinung verstärkt werden konnte.

3. Tripelpunktsbestimmung.

In der Tabelle 2 sind die bisher beobachteten Tripelpunktswerte zusammengestellt. Die von uns gefundene Schmelztemperatur wurde calorimetrisch festgelegt.

Tabelle 2.

Schmelztemperatur ° abs.	Tripelpunkts- druck mm Hg	Autor	Jahr
161·2° ± 0·5°	615·5	PETERS und WEIL ¹⁾	1930
161·7° ± 0·5°	600 ± 20	ALLEN und MOORE ²⁾	1931
161·2 ₇ ° ± 0·05°	606·2	HEUSE und OTTO ³⁾	1932
161·3° ± 0·1°	611 ± 1·5	CLUSIUS und RICCOBINI	1937

Der Wert für den Tripelpunktsdruck wurde mehrfach beobachtet und konnte vor Beginn und nach Beendigung sämtlicher

¹⁾ PETERS, H. und WEIL, K., Z. physik. Chem. (A) 148 (1930) 27. ²⁾ ALLEN, F. I. und MOORE, PH. B., J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 2522. ³⁾ HEUSE, W. und OTTO, I., Z. techn. Physik 13 (1932) 277.

Messungen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze reproduziert werden.

Wir haben uns viel Mühe gegeben, den während des Aufschmelzens des Xenons immer wieder beobachteten Gang des Tripelpunktsdruckes von 2 bis 3 mm *Hg* zum Verschwinden zu bringen. Aber alle dahin zielenden Anstrengungen waren erfolglos. Wie aus der oben mitgeteilten Tabelle 1 hervorgeht, verhielt sich auch der Rückstand der Fraktionierung in bezug auf die Schärfe des Tripelpunktes nicht besser und nicht schlechter als die Mittelfraktion. Ein ähnliches Verhalten wie das Xenon zeigte das schon früher untersuchte Krypton; bei diesem Gas gelang es weder KEESOM¹⁾ noch CLUSIUS²⁾, den Tripelpunktsdruck genauer als auf ± 1.5 bzw. ± 1 mm *Hg* zu ermitteln. Dagegen zeigt das Argon einen viel schärferen Schmelzdruck, wie der eine von uns früher und kürzlich wieder in unveröffentlichten Messungen gemeinsam mit A. FRANK festgestellt hat.

Wir sind der Ansicht, daß diese Unschärfe des Tripelpunktsdruckes beim Xenon und Krypton nicht durch Verunreinigungen vorgetäuscht sein kann, sondern daß sie für das natürlich vorkommende Isotopengemisch dieser Elemente charakteristisch ist. In der Tat sind gerade Krypton und Xenon unter den gasförmigen Elementen nicht nur durch ihren Reichtum an Isotopen, sondern auch durch ein großes „isotopes Moment“ ausgezeichnet³⁾. Beim Argon überwiegt dagegen A^{40} bei weitem, so daß es sich nahezu wie ein Reinelement verhalten muß.

Prozentualer Isotopengehalt.	Verhalten am Schmelzpunkt.
Argon: 99.62 % A^{40} ; 0.33 % A^{36} ; 0.05 % A^{38}	Schmelzpunktsdruck ist scharf.
Krypton: 56.85 % Kr^{84} ; 16.70 % Kr^{86} ; 11.79 % Kr^{82} 11.79 % Kr^{83} ; 2.45 % Kr^{80} ; 0.42 % Kr^{78}	Schmelzpunkt ist unscharf um ~ 2 mm <i>Hg</i> .
Xenon: 27.13 % X^{129} ; 26.45 % X^{132} ; 20.67 % X^{131} 10.31 % X^{134} ; 8.79 % X^{136} ; 4.18 % X^{130} 2.30 % X^{128} ; 0.08 % X^{126} ; 0.08 % X^{124}	unscharf um ~ 3 mm <i>Hg</i> .

1) KEESOM, W. H., MAZUR, I. und MEIHZIEN, J. J., *Physica* 2 (1935) 669.

2) CLUSIUS, K., *Z. physik. Chem. (B)* 31 (1936) 459. 3) Siehe dazu ASTON, F. W., *Proc. Roy. Soc. London (A)* 126 (1930) 520.

Ganz entsprechende Beobachtungen haben wir an den Schwefel- und Selenwasserstoffen gemacht, über die an anderer Stelle berichtet wird. Jedenfalls sieht es so aus, als ob der Einfluß der isotopen Zusammensetzung infolge der verschiedenen Nullpunktsenergie und der verschiedenen chemischen Konstante der Reinelemente unter günstigen Bedingungen noch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen festzustellen ist. Als praktische Forderung folgt aus diesem Verhalten, daß möglichst nur Reinelemente oder aus solchen aufgebaute Verbindungen als thermometrische Substanzen verwendet werden sollten, sofern als Fixpunkt der Dampfdruck oder Schmelzpunkt benutzt wird. Unterhalb von 0°C verstößt in der gesetzlichen Temperaturskala nur die Anwendung des Quecksilbers gegen diese Forderung. Nun erschien, als wir unsere Versuche abgeschlossen hatten, eine Arbeit von SMITS und MULLER, nach der in der Tat der *Hg*-Erstarrungspunkt um 0.024° unscharf ist¹⁾. Wir möchten unsere Erklärung, wonach es sich hierbei um einen Isotopeneffekt handeln muß, der Deutung der Autoren, die ihre Beobachtung auf das Vorhandensein von Verunreinigungen zurückführen, vorziehen. Oberhalb von 500°abs. dürfte die Unsicherheit der Fixpunkte infolge von Isotopeneinflüssen wegen der ohnehin verminderten absoluten Meßgenauigkeit keine Rolle mehr spielen.

4. Die Atomwärme.

Die Atomwärme ermittelten wir in der üblichen Anordnung mittels des Vakuumcalorimeters. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei der Meßreihe I benutzten wir ein Blei-, bei den Reihen II bis IV ein Platinwiderstandsthermometer zur Temperaturbestimmung. Zur Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Gaszustand wurde ein *B*-Wert von -143 cm^3 bei 20°C verwendet. Das Xenon besitzt keinen Umwandlungspunkt im Gegensatz zu der Vermutung von ALLEN und MOORE, die einen solchen dicht unterhalb des Schmelzpunktes festgestellt haben wollten²⁾. Die Atomwärme fällt bei tiefen Temperaturen wegen des auffallend kleinen θ -Wertes erst spät ab. Zwischen 10° und 15°abs. können die Beobachtungen annähernd durch eine DEBYE-Funktion mit $\theta = 55^{\circ}$ dargestellt werden.

¹⁾ SMITS, A. und MULLER, G. I., Z. physik. Chem. (B) **36** (1936) 228. ²⁾ ALLEN und MOORE, loc. cit.

Tabelle 3. Atomwärme des Xenons.

Meßreihe I: 0·3482₂ Mole, Meßreihe II: 0·1768₄ Mole,Meßreihe III: 0·2034₈ Mole, Meßreihe IV: 0·1780₄ Mole.

Reihe	T° abs.	C_p	Reihe	T° abs.	C_p
I	10·4 ₁	2·07	II	84·8	6·54
I	10·8 ₀	2·26	II	91·1	6·55
I	11·0 ₄	2·25	II	97·3	6·73
I	11·7 ₇	2·47	II	104·0	6·85
I	12·0 ₃	2·56	II	111·2	6·96
I	13·2 ₃	2·87	II	117·5	7·14
I	13·3 ₆	2·88	II	123·9	7·31
I	15·0 ₆	3·25	II	130·8	7·48
I	15·2 ₂	3·27	II	137·2	7·64
I	17·3 ₄	3·60	II	143·9	7·84
I	17·5 ₇	3·64	II	144·7	7·82
I	19·7 ₀	3·99	II	147·2	7·89
I	20·1 ₅	4·05	IV	147·7	7·86
I	20·3 ₀	4·07	II	150·2	8·04
I	22·7 ₅	4·45	II	150·5	8·00
I	26·5	4·92	III	150·7	8·08
I	30·3	5·21	II	155·4	8·26
I	34·4	5·46	IV	155·8	8·35
I	38·3	5·64	II	155·8	8·35
I	42·2	5·79	II	155·9	8·40
I	46·0	5·89	III	156·7	8·48
I	49·9	5·98	II	156·9	8·39
I	53·8	6·07	Schmelzpunkt bei 161·3° abs.		
I	57·7	6·14	IV	163·2	10·64
I	61·7	6·18	IV	163·4	10·74
I	65·7	6·26	IV	164·4	10·63
I	69·9	6·31	II	165·3	10·74
I	74·1	6·36	IV	165·6	10·65
I	78·5	6·40	IV	165·6	10·72
I	82·7	6·44	IV	165·9	10·66

5. Die Schmelzwärme.

Unsere Versuche zur Ermittlung der Schmelzwärme sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Eine gewisse Schwierigkeit, die wir auch schon bei den Atomwärmemessungen angetroffen hatten, bereitete die schlechte Wärmeleitfähigkeit des festen und flüssigen Xenons. Infolgedessen konnten wir die Heizenergie nicht so groß nehmen, wie wir es gewünscht hätten, und die Energiezufuhr mußte bei jedem Schmelzversuche über 15 Minuten ausgedehnt werden. Die dadurch bedingte große Extrapolation für die Wärmeverlustkorrekturen machten wir durch eine besonders sorgfältige Temperaturregulierung des adiabatischen Mantels möglichst unschädlich. Dazu kommt noch der erschwerende Umstand, daß der Existenzbereich der Flüssigkeit zwischen dem Schmelz- und normalen Siedepunkt nur

3°8' umfaßt, so daß bei etwas zu großer Heizdauer das Calorimeter leicht zersprengt werden konnte.

Tabelle 4. Schmelzwärme.

Molmenge	Temperatur- differenz ° abs.	Dem Calorimeter- inhalt zugeführte cal/Mol	Schmelzwärme cal/Mol
0·1768 ₄	158°63 bis 165°46	618° ₀	548° ₃
0·1768 ₄	158°75 bis 163°52	596° ₅	549° ₁
0·1768 ₄	159°00 bis 163°16	588° ₁	547° ₄
0·1780 ₃	158°98 bis 163°64	596° ₃	549° ₅

Mittel: 548°₅ cal/Mol

Die Schmelzwärme des Xenons war unbekannt; auf Grund des Prinzips der mechanischen Ähnlichkeit wurde früher eine Schmelzwärme von 543 cal vermutet, was mit dem beobachteten Wert von 548°₅ cal ganz gut stimmt¹⁾. Für die Reihe der Edelgase liegen jetzt alle Daten zur Prüfung der RICHARDSSchen Regel vor. Sie wird, worauf früher schon hingewiesen wurde, innerhalb der Edelgasgruppe besonders gut erfüllt:

Tabelle 5.

	Ne	Ar	Kr	X
Tripelpunkt T_e (° abs.)	24°5 ₇	83°8 ₅	116° ₀	161° ₃
Schmelzwärme L_e cal/Mol	80°1	280°8	390°7	548°5
Schmelzentropie L_e/T_e	3°26	3°35	3°36	3°40

Der für die Schmelzentropie vorhandene Gang kann auf den Einfluß der Nullpunktsenergie zurückgeführt werden.

6. Die Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärme wurde in einem von Herrn A. FRANK im Münchener Laboratorium entwickelten, isotherm arbeitenden Metallcalorimeter gemessen, dessen Einzelheiten später genauer beschrieben werden sollen. Die Anordnung hatte Ähnlichkeit mit der zur Ermittlung der Verdampfungswärme des schweren Wasserstoffes früher benutzten Apparatur²⁾. Die Wärmeverluste wurden ebenso wie dort dadurch ausgeschaltet, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit durch Änderung der elektrischen Energiedichte variiert wurde.

¹⁾ CLUSIUS, K., Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 471. ²⁾ CLUSIUS, K. und BARTHOLOMÉ, E., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, neue Folge **1** (1935) 49.

Tabelle 6. Verdampfungswärme.

Ver- such	Reziproke Energiedichte sec/cal	Heizdauer sec	Molmenge verdampft	Verdampfungs- wärme cal/Mol (unkorrigiert für Wärmeverluste)
8	9·22 ₅	3305 ₁	0·1195 ₉	2995 ₇
5		3279 ₉	0·1185 ₉	2998 ₁
7		3530 ₄	0·1278 ₀	2994 ₃
				Mittel: 2996 ₀
1	14·42 ₆	4806 ₉	0·1117 ₅	2981 ₇
2		5227 ₀	0·1216 ₅	2978 ₄
3		5106 ₉	0·1186 ₅	2983 ₄
				Mittel: 2981 ₂
9	20·76 ₃	7249 ₄	0·1176 ₄	2968 ₀
10		7631 ₀	0·1239 ₅	2965 ₂
11		7331 ₇	0·1190 ₄	2966 ₂
				Mittel: 2966 ₅

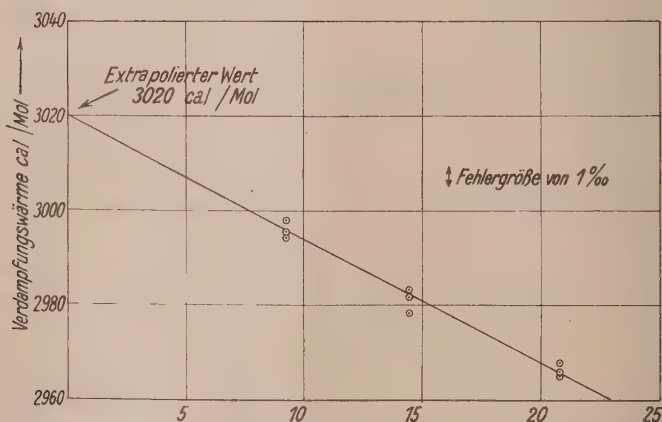


Fig. 2. Ausschaltung der Wärmeverluste bei der Messung der Verdampfungswärme des Xenons durch Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung.

Als Abszisse ist die reziproke Energiedichte aufgetragen.

Die bei drei verschiedenen Energiedichten erhaltenen Ergebnisse wurden dann graphisch auf unendlich große Verdampfungsgeschwindigkeit extrapoliert, wobei alle Wärmeverluste verschwinden. Die Umgebung des Verdampfungs-calorimeters wurde mit Hilfe von flüssigem, bei 720 mm Hg siedendem Äthylen, auf einer Temperatur

von 168·7° abs. gehalten, während der Calorimeterinhalt genau bei 760 mm Hg entsprechend einer normalen Siedetemperatur des Xenons von 165·1₃¹⁾ verdampfte.

Die Ergebnisse für die Einzelversuche sind in Tabelle 6 angeführt; die Versuchsdaten selbst sind in Fig. 2 eingetragen. Die graphische Extrapolation ergibt einen Wert für die Verdampfungswärme des Xenons von:

$$3020 \pm 3 \text{ cal/Mol bei } T = 165\cdot1_3^\circ \text{ abs. und } 760 \text{ mm Hg.}$$

7. Entropieberechnung.

Die gefundenen Daten können unmittelbar zu einer Berechnung der calorischen Entropie herangezogen werden.

Wenn auch bei dem einatomigen Xenon keine Besonderheiten hinsichtlich des Ordnungsgrades im Kristall zu erwarten sind, so kann gerade deshalb eine solche Berechnung zeigen, ob alle Messungen in sich gut stimmen.

Die einzelnen Entropieanteile sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7. Calorische Entropie von Xenon am Siedepunkt.

$S_{0^\circ \rightarrow 10^\circ \text{ abs. (extrapoliert } \theta = 55^\circ)}$	0·78 ₅
$S_{10^\circ \text{ abs.} \rightarrow 161\cdot3^\circ \text{ abs. (fest)}}$	14·14 ₄
Schmelzentropie 548·5 cal/161·3°	3·40 ₀
$S_{161\cdot3^\circ \text{ abs.} \rightarrow 165\cdot1_3^\circ \text{ abs. (flüssig)}}$	0·90 ₄
Verdampfungsentropie 3020 cal/165·1 ₃ °	18·28 ₉
Korrektur auf den Idealzustand	~ 0·14
<hr/>	
$S_{\text{therm.}} = 37\cdot66 \pm 0\cdot10 \text{ Clausius}$	

Der so erhaltene Wert $S_{\text{therm.}}$ muß nun noch mit der statistischen Entropie $S_{\text{stat.}}$ verglichen werden. Diese berechnet sich beim einatomigen Gas für 1 Atm. Druck nach der Gleichung:

$$S_{\text{stat.}} = \frac{3}{2}R \ln A + \frac{5}{2}R \ln T_s + \frac{5}{2}R - 7\cdot267.$$

Für Xenon wird mit:

$$R \text{ (Gaskonstante)} = 1\cdot986 \text{ cal}$$

$$A \text{ (Atomgewicht)} = 131\cdot3$$

$$T_s \text{ (Siedetemperatur)} = 165\cdot13^\circ \text{ abs.}$$

$$S_{\text{stat.}} = 37\cdot58 \text{ Clausius am Siedepunkt.}$$

¹⁾ Nach HEUSE und OTTO, loc. cit.

Die Differenz:

$$S_{\text{stat.}} - S_{\text{therm.}} = 37.58 - (37.66 \pm 0.10) = -0.08 \pm 0.10 \text{ Clausius}$$

liegt, wie erwartet werden muß, ganz innerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle 8. Entropie des Xenons bei 1 Atm. Druck.

	Am Siedepunkt 165.1 ₃ ° abs.	Bei 298 ₂ °
$S_{\text{stat.}}$	37.58 Clausius	40.52 Clausius
$S_{\text{therm.}}$	37.66 ± 0.10 Clausius	40.60 ± 0.10 Clausius

8. Dampfdruckkonstante und chemische Konstante.

Der Vollständigkeit halber berechnen wir noch die Dampfdruckkonstante j_p aus unseren Meßdaten:

Es ist

$$j_p = \log p + \frac{L_s}{4.573 T_s} + \frac{S_{T_s}}{4.573} - 2.5 \log T_s - \frac{2.5 R}{4.573} + \frac{K}{4.573}.$$

Dabei bedeutet, soweit nicht in Abschnitt 7 erklärt:

p den Dampfdruck am Siedepunkt,

L_s die Verdampfungswärme am Siedepunkt T_s ,

S_{T_s} die Entropie des Kondensates am Siedepunkt T_s ,

K die Korrektur für die Abweichung des Gases vom idealen Verhalten

$$j_p = 0 + \frac{3020}{4.573 \cdot 165.1_3} + \frac{19.23_3}{4.573} - 2.5 \log 165.1_3 - \frac{2.5}{2.303} + \frac{0.14}{4.573},$$

$$j_p = 1.59_8 \pm 0.02_2.$$

Für die chemische Konstante ergibt sich nach

$$j_k = 1.5 \log A - 1.589$$

$$j_k = 1.58_8$$

in bester Übereinstimmung mit j_p .

9. Anhang: Ein einfacher Äthylenverflüssiger.

Das flüssige Äthylen ist wegen seines niedrigen Tripelpunktdruckes die geeignetste Badflüssigkeit in dem wichtigen Temperaturgebiet zwischen -104° (dem normalen Siedepunkt) und -140° (~ 46 mm Hg). In dem Leidener Kältelaboratorium ist daher eigens ein Äthylenkreis mit Kompressoren und Pumpen vorgesehen, um jederzeit Messungen in dem fraglichen Temperaturgebiet ausführen zu können. Eine derartige Anlage kostet aber — abgesehen von der Platz- und Bedienungsfrage — mehrere Tausend Mark, und wir fragten uns daher, ob für gelegentliche Untersuchungen nicht eine einfachere Möglichkeit zur Herstellung von einigen Litern flüssigen Äthylens besteht. Dabei konnte ohne weiteres in Kauf genommen

werden, daß das Gas nach seiner Verwendung verloren geht, da die Beschaffung reinen, flüssigen Äthylens bei dem augenblicklichen Aufblühen der Kohlenwasserstoff-Industrie einfach genug ist.

Der kritische Punkt des Äthylens liegt bei 9.5°C . Eine einfache Expansion aus der Vorratsflasche würde nur eine geringe Flüssigkeitsmenge liefern. Die Ausbeute ließe sich durch Zwischenschalten eines Gegenströmers verbessern; aber der Nutzeffekt würde mit sinkendem Flaschendruck sehr rasch abnehmen. Viel besser ist die in Fig. 3

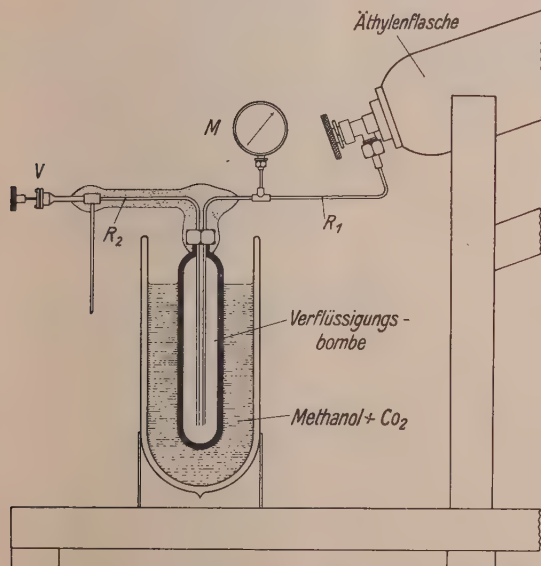


Fig. 3. Anordnung zur Gewinnung größerer Mengen flüssigen Äthylens.

skizzierte Vorrichtung, die aus Sicherheitsgründen auf dem Institutsbalkon aufgestellt ist und mit wenig Geld eingerichtet werden kann. Auf einem kräftigen Holzgerüst liegt die Äthylenflasche in leicht geneigter Stellung, damit der Flascheninhalt bereits flüssig auslaufen kann, falls die Außentemperatur tiefer als 9.5°C ist. Er tritt dann in eine kleine Stahlbombe von 1 Liter Inhalt durch das Kupferrohr R_1 von 3 mm lichter Weite ein. Die Bombe befindet sich in einem großen Dewargefäß aus Panzerglas und wird mit einer Mischung von Methanol und Trockeneis auf -80° abgekühlt. Der Bombendruck kann an dem Manometer M abgelesen werden. Über einen Druck

von 20 Atm. sollte nicht hinausgegangen werden. Da das käufliche Äthylen immer Gase enthält, die bei -80° nicht restlos kondensabel sind, zeigt das Manometer gewöhnlich einen etwas höheren Druck an, als dem Dampfdruck des reinen Äthylens entspricht. Sobald der Druck rasch ansteigt, ist die Bombe gefüllt, und das Äthylen wird dann durch das isolierte Rohr R_2 und das Ventil V in Dewargefäße abgelassen. Ein Korb aus Drahtgaze und ein Flanellbeutel in der Bombe halten alle Unreinheiten zurück, die das Ventil verstopfen könnten.

Über die Größe der bei dieser letzten Expansion auftretenden Verdampfungsverluste kann man sich überschlagsmäßig an Hand der in der Literatur mitgeteilten Daten ein Bild machen¹⁾.

ϑ ° C	Dampfdruck p Atm.	Verdampfungswärme cal/Mol
— 80	3.5	2820
— 104	1.0	3220

Der Wert für die mittlere Molwärme der Flüssigkeit in dem interessierenden Temperaturgebiet dürfte in der Nähe von 20 cal/Mol liegen und jedenfalls nicht höher sein. Zwischen -80° und -104° hat die Verdampfungswärme einen mittleren Wert von 3020 cal/Mol. Um ein Mol Äthylen bei der Expansion auf den normalen Siedepunkt, d. h. um 24° abzukühlen, müssen also $20 \cdot 24 = 480$ cal aufgebracht werden, was durch Verdampfung von $480/3020 = 0.16$ Mol Äthylen geschehen kann. Insgesamt fallen demnach bei der Expansion $1 \cdot 100/1.16 = 86\%$ Äthylen in flüssigem Zustand an. Diese Ausbeute entspricht auch ungefähr den von uns beobachteten Verhältnissen, zumal bei dieser Überschlagsrechnung die Kühlwirkung durch die Abdrosselung bei der Expansion unberücksichtigt blieb. Die Anordnung gestattet, den Flaschendruck fast restlos auszunutzen, und hat den Vorteil, daß man das Äthylen portionsweise so, wie es gerade gebraucht wird, entnehmen kann. Der Verbrauch an festem Kohlendioxyd einschließlich der Kälteverluste beim Stehen des eingekühlten Apparates belief sich etwa auf $3/4$ bis 1 kg CO_2 für 1 Liter abgezapftes Äthylen.

¹⁾ MATHIAS, E., CROMMELIN, C. A. in H. G. WATTS, Ann. Chim. Physique (10) 11 (1929) 348, siehe auch Leid. Suppl 67 a und EGAN, C. I. und KEMP, I. D., J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1264.

Wir möchten mit dem Hinweis schließen, daß bei der Verwendung von flüssigem Äthylen im offenen Dewargefäß die niedrige Explosionsgrenze von 3.1% für Gemische mit Luft nicht vergessen werden darf. Deshalb sollte man nur in gut gelüfteten Räumen arbeiten; unter diesen Umständen haben wir auch eine physiologische Beeinträchtigung nicht festgestellt.

Die voranstehende Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft entscheidend gefördert. Der eine von uns (RICCOBONI) ist S. E. Herrn Prof. N. PARRAVANO in Rom für die Vermittlung eines Stipendiums der Morsellisstiftung zu großem Dank verpflichtet. Für vielseitige Hilfe bei der Herstellung der Metallapparaturen und des Äthylenverflüssigers danken wir auch Herrn Mechanikermeister Holz und Herrn Oberwerkführer Steigelmann. Bei der Xenonrektifikation unterstützte uns Herr cand. chem. WEIGAND und bei der Entropieberechnung Herr Referendar FRANK in dankenswerter Weise.

München, Institut für Physikalische Chemie an der Universität.

August 1937.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung LXXVI: Stickstoffkörper 7 (Hydrazin und Abkömmlinge).

Von

L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch.

(157. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 37.)

Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von: Hydrazin, seinem Hydrat und Dihydrochlorid (dieses in wässriger Lösung), von 1-Methyl-, 1,1-Dimethyl-, 1,2-Dimethyl-, 1-Phenyl-, 1,1-Diphenyl-hydrazin, von Hydrazin-mono- und Hydrazin-1,2-Dicarbonsäure-äthylester, sowie von Azomethan (vorläufiges Ergebnis). In der Diskussion werden die aus den Spektren zu ziehenden Rückschlüsse auf die Molekülstruktur besprochen; insbesondere wird die Stärke der *N*·*N*-Bindung und der Einfluß der Assoziation erörtert.

Einleitung.

Vor mehr als einem Jahr haben wir in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ über das RAMAN-Spektrum von Hydrazin und seinem Hydrat berichtet und dabei hervorgehoben, daß eine der auftretenden Linien ($\Delta\nu = 1620$) insofern eine besondere Stellung einnimmt, als sie zwar bei Erregung mit gefiltertem (m. F.) *Hg*-Licht (Erregerlinie *Hge*, λ 4358 Å) kräftig auftritt, bei Erregung mit ungefiltertem (o. F.) Licht (Erregerlinien *Hge*, λ 4358 und *Hgk*, λ 4047) jedoch fehlt (im Hydrazin selbst) bzw. nur mit geringer Intensität (im Hydrat) vorhanden ist.

Unsere Deutung der gesicherten Linien:

$$\omega_1 = 876 \text{ (4b)}, \quad \omega_2 = 1108 \text{ (5b)}, \quad \omega_3 = 1620 \text{ (3b)}, \quad \omega_4 = 3181 \text{ (10b)}, \\ \omega_5 = 3263 \text{ (7b)}, \quad \omega_6 = 3332 \text{ (7b)}$$

im RAMAN-Spektrum des Hydrazins war:

1. $\omega_3 = 1620$ (3b) gehört nicht zum Hydrazinmolekül $H_2N \cdot NH_2$ andernfalls wäre es nicht zu verstehen, daß eine Variation der Art der Belichtung eine Änderung in der relativen Intensität dieser Linie hervorrufen kann; wir ordneten die Linie der Doppelbindung eine im geringen Prozentsatz vorhandenen und in der Stabilität durch Violettstrahlung beeinflussbaren ungesättigten Verbindung zu und

¹⁾ KAHOVEC, L. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Anz. Akad. Wiss. Wien 1936 Nr. 16.

äußerten die Vermutung, daß es sich vielleicht um das Diimid $HN:NH$ handeln könnte.

2. Von den restlichen Linien wurden¹⁾ $\omega_1 = 876$ als Ketten-schwingung (H_2N) $\leftarrow \rightarrow$ (NH_2) des Hydrazins, $\omega_2 = 1108$ als Deformationsschwingung der Aminogruppe NH_2 , ω_4 , ω_5 , ω_6 naturgemäß als Valenzschwingungen der NH -Bindung angesehen.

Da bei dieser Deutung einerseits die Annahme von der Existenzfähigkeit des Diimides in chemischer Hinsicht, andererseits die Zuordnung von ω_1 zur $N \cdot N$ -Bindung in valenztheoretischer Hinsicht [es folgt daraus für die rücktreibenden Kräfte $f(N \cdot N) < f(C \cdot C) < f(C \cdot N)$] von einigem Interesse ist, haben wir versucht, durch Beistellung weiteren Erfahrungsmaterialies Anhaltspunkte für oder gegen die Richtigkeit unserer versuchsweisen Auslegung zu gewinnen.

Um zu zeigen, daß die Linie 1620 nicht irgendeiner trivialen Verunreinigung des Hydrazins zugehört, haben wir Hydrazinhydrat verschiedener Herkunft und Vorbehandlung untersucht. Um den Einfluß der Ionisierung auf die $N \cdot N$ -Schwingung kennen zu lernen, haben wir das Dihydrochlorid spektroskopiert; doch wurden unsere Beobachtungen durch mittlerweile erschienene analoge Messungen von EDSALL und ANANTHAKRISHNAN überholt. Endlich haben wir, um das Verhalten der $N \cdot N$ -Bindung und der Linie 1620 in substituierten Hydrazinen zu übersehen, RAMAN-Aufnahmen gemacht von: Methyl-, 1,1-Dimethyl-, 1,2-Dimethyl-, 1-Phenyl-, 1,1-Diphenyl-Hydrazin und von Hydrazin-mono- und Hydrazin-1,2-dicarbonsäure-Äthylester. Angeschlossen ist das vorläufige Ergebnis eines Versuches an Azomethan.

Die so gewonnenen Erfahrungen haben dazu geführt, daß wir die Annahme von der Existenz eines Diimides $HN:NH$ fallen ließen und die Linie 1620 nun auf Assoziation zurückführen möchten; daß wir aber die übrige Deutung des Hydrazinspektrums aufrecht erhalten.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$. Da es den Zusammenhang zerreißen und das Verständnis des Folgenden erschweren würde, wenn wir bezüglich der wichtigen Stammsubstanz selbst auf die vorläufige Mitteilung verweisen würden, wiederholen wir hier zum Teil das dort

¹⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F., Mh. Chem. 68 (1936) 349; im Text zitiert als I.

Gesagte. Das in der Einleitung angegebene RAMAN-Spektrum des Hydrazins wurde aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Streuspektren abgeleitet, die an vier Aufnahmen gewonnen wurden; je zwei derselben, jeweils eine ohne Filter (Intensität I_1) und eine mit Filter (I_2), wurden an Hydrazin, das in Stickstoff- bzw. in Wasserstoffatmosphäre

Tabelle 1. Das Streuspektrum des Hydrazins.

Nr.	Hydrazin + N_2			Hydrazin + H_2			Gemeinsame Zuordnung
	I_1	I_2	ν'	I_1	I_2	ν'	
1	0	—	24631	0	—	24619	?
2	5b	—	24203	5b	—	24205	q — 3184
3	8sb	—	24115	7b	—	24117	q — 3272 (o)
4	6b	—	24053	6b	—	24056	q — 3334
5	3	—	24024	4	—	24018	p — 3332 (o)
6	3b	—	23958	3b	—	23959	o — 3335
7	2b	—	23824	2	—	23827	k — 879
8	4b	—	23591	4b	—	23594	k — 1113
9	00	—	23400	0	—	23411	i — 1110
10	4b	3b	22064	4b	3b	22063	e — 874
11	0	0	21888	0	0	21895	f — 1103
12	6sb	5sb	21833	5b	4b	21835	e — 1104
13	10sb	—	21527	8sb	—	21526	k — 3179
14	7b	—	21453	8sb	—	21451	k — 3253
15	8b	—	21373	7b	—	21379	k — 3329
16	1	3b	21320	1	2b	21315	e — 1620 (i?)
17	—	—	—	$\frac{1}{2}$	—	21252	i — 3264
18	1	—	21191	$\frac{1}{2}$	—	21192	i — 3334
19	4b	3b	19757	4b	3b	19758	e — 3180
20	4sb	3sb	19677	4b	3	19678	e — 3260
21	4b	3b	19606	4b	3	19608	e — 3331

Pl. Nr. 2022/2023

Pl. Nr. 2030/2031

im verschmolzenen RAMAN-Rohr gehalten wurde, erhalten. Die Schätzungen der relativen Intensität erfolgten durch einen Mitarbeiter, der seit Jahren die mikroskopische Ausmessung der Platten — bisher etwa 1500! — besorgt, an der weiteren Verwertung seiner Angaben jedoch ganz unbeteiligt und daher unbeeinflusst ist.

Man erkennt aus den Intensitätsangaben für die nur von Hge erregten Linien Nr. 10, 12, 19, 20, 21, daß in beiden Fällen die Aufnahmen o. F. eher etwas stärker exponiert waren. Trotzdem fehlt bei ihnen die Streulinie k -1620 (sie sollte zwischen Nr. 9 und 10 auftreten) vollkommen, und bei Linie Nr. 16 ist I_1 merklich schwächer als I_2 ; dabei weiß man nicht, ob nicht die Intensität I_1 zu der von Hgi erregten Linie um 3190 gehört und nicht zu e -1620. Nun weisen die Aufnahmen o. F. allerdings gerade in diesem Frequenzgebiet

starken Untergrund auf und man könnte einwenden, daß obige Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen m. F. und o. F. auf diese störende Begleiterscheinung zurückzuführen sei. Wenn dieser Einwand auch nicht das Fehlen von $k-1620$ erklären kann, so geben wir in Fig. 1 doch die Mikrophotometerkurven für Pl. 2030/31 wieder. Sie zeigen einerseits, daß gerade bei starkem Untergrund die subjektive Verwertung der Spektren der objektiven überlegen ist und mehr

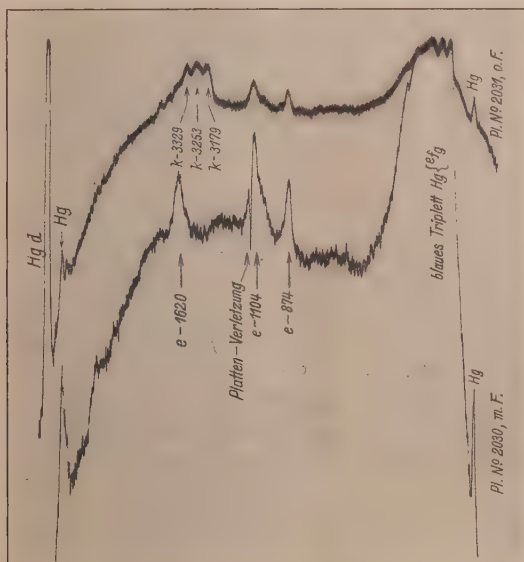


Fig. 1. Mikrophotometerkurven für das Streuspektrum des Hydrazins im Frequenzgebiet $Hg e$ bis $Hg d$; obere Kurve zur Aufnahme ohne, untere zur Aufnahme mit Filterung des Erregerlichtes gehörig.

Einzelheiten erkennen läßt; und sie zeigen andererseits überzeugend, daß die Linie Nr. 16 ($e-1620$) bei Aufnahmen o. F. ganz andere relative Intensität besitzt (wenn sie überhaupt vorhanden ist) als bei Aufnahmen m. F.

Außer den in der Einleitung und in Tabelle 1 angegebenen gesicherten Linien sind vielleicht noch die folgenden nur sehr schwach und nicht auf allen Aufnahmen gefundenen Frequenzen im Hydrazinspektrum vorhanden:

$$\Delta\nu = 174 (00), \quad 583 (00), \quad 703 (00).$$

Es existiert bisher unseres Wissens eine einzige Beobachtung an Hydrazin, und zwar von IMANISHI¹⁾; er erhielt aus einem nur o. F. gewonnenen Spektrum mit 10 (bei uns 20) Streulinien:

$$\Delta\nu = 914 (0), 1130 (2), 3210 (3), 3289 (3), 3339 (2).$$

Er findet also erstens die Linie 1620 nicht; auch wir hätten sie nicht gefunden, wenn wir, so wie er, nur mit ungefiltertem Licht erregt hätten. Zweitens findet er Werte, die im Mittel um 24 cm^{-1} höher sind als die unsrigen und die sich drittens fast gar nicht von den Frequenzen seines Hydratspektrums unterscheiden. Bei uns dagegen liegen (vgl. den nächsten Abschnitt) die Frequenzen des Hydratspektrums um durchschnittlich 15 cm^{-1} höher als die des Hydrazins. Der Gedanke ist naheliegend, daß IMANISHI (der keine Siedepunkte angibt) an Hydrazin selbst gar nicht gemessen hat; wir haben auch vergeblich versucht, auf dem von ihm beschrittenen Wege (einfache Destillation des Hydrates über Bariumoxyd) das Hydrazin aus dem Hydrat zu isolieren; wir kamen bei mehrfachen, unter variierten Bedingungen (aber nicht im Bombenrohr) unternommenen Versuchen immer wieder zum Hydrat zurück.

Man kann nun versuchen, aus dem Hydrazinspektrum eine Aussage über die Konfiguration des Moleküls $H_2N \cdot NH_2$ zu gewinnen; es sollte insgesamt 12 Schwingungsformen aufweisen, von denen eine (ω) zur $(H_2N) < > (NH_2)$ -Schwingung, vier (ν) zu NH -Valenzschwingungen (Beanspruchung der NH -Federkräfte), vier (δ) zu NH -Deformationsschwingungen (Beanspruchung der die NH -Winkelung aufrecht erhaltenden Deformationskonstanten), drei (γ) zu Deformationsschwingungen gehören, bei denen die NH_2 -Winkelung im wesentlichen unverändert bleibt. Die höchste Symmetrie, die einem nichtebenen Hydrazinmolekül zukommen kann („trans-Form“), ist C_{2h} mit einer die Winkel HNH halbierenden Symmetrieebene σ_h und einer zu ihr senkrecht stehenden Symmetrieachse C_2 . Für diesen Fall gibt Tabelle 2 die Verteilung der Schwingungsformen auf die einzelnen Symmetrieklassen und die Auswahlregeln (PLACZEK).

Tabelle 2. Auswahlregeln für hochsymmetrisches Hydrazin

$C_2 \quad \sigma_h$		Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$; C_{2h}				
s	s	A_1	p	ia	ω	$\gamma_1 \quad \delta_1 \quad \nu_1$
s	as	A_2	v	M_z		$\gamma_2 \quad \delta_2 \quad \nu_2$
as	s	B_1	v	M_{\perp}		$\gamma_1 \quad \delta_1 \quad \nu_1$
as	as	B_2	dp	ia		$\delta_2 \quad \nu_2$
Symm.		Typ	Auswahl	Kette	NH	

¹⁾ IMANISHI, S., Nature **127** (1931) 782. Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **16** (1931) 1.

Beim Vergleich der Forderungen dieser Tabelle mit der Erfahrung können wir uns, da uns weder Absorptionsmessungen im fernen Ultrarot noch Bestimmungen der Polarisationsverhältnisse bekannt sind, nur auf Zahl, Höhe und Intensität der Frequenzen stützen. Immerhin läßt sich auch an diesen etwas unsicheren Kriterien eine Aussage ableiten: Wäre die Symmetrie C_{2h} verwirklicht, dann dürften nur zwei NH -Valenzfrequenzen im RAMAN-Spektrum auftreten; es wurden aber ihrer drei beobachtet, ohne daß die Möglichkeit vorliegt, dieses Mehr an Linien durch „Resonanzaufspaltung“ [Zusammenfallen eines Obertones 2ω mit $\nu(NH)$] zu erklären.

Eine Symmetrie C_{2h} wäre auch nicht mit dem hohen Dipolmoment des Hydrazins vereinbar, das von ULICH¹⁾ und Mitarbeitern zu 1.90 ± 0.05 D. E. bestimmt wurde. Wohl aber wäre dieses Dipolmoment vereinbar mit einer Struktur $H_3N:NH$ oder mit einem Gemisch der tautomeren Formen $H_2N \cdot NH_2$ und $H_3N:NH$ (vgl. die Anmerkung 5 in der Arbeit von ULICH, PEISKER und AUDRIETH). Nach dem RAMAN-Spektrum kommt die Ammonium-Imidform allein nicht in Frage, denn die zur Gruppe NH_3 gehörigen NH -Valenzfrequenzen des „4-wertigen“ Stickstoffes liegen erfahrungsgemäß (vgl. Abschnitt 3) in einem anderen, tieferen Frequenzbereich und die Imidgruppe $:NH$ könnte nur eine einzige Linie²⁾ um 3300 liefern.

Dagegen ist das Vorhandensein einer Mischung $H_2N \cdot NH_2 + H_3N:NH$ nicht ohne weiteres auszuschließen. Der Transform $H_2N \cdot NH_2$ könnte man die Linien $\omega = 876$ (4b), $\delta_1(NH) = 1108$ (5b) und zwei der drei NH -Valenzfrequenzen zuordnen, während die dritte zur Imidgruppe $:NH$ und 1620 zur Bindung $N:N$ gehören würde. Unwahrscheinlich ist daran aber erstens, daß keine der allerdings nur wenig intensiv zu erwartenden Valenzfrequenzen der NH_3 -Gruppe beobachtet wurde, daß zweitens die geringe Intensität der Linie 1620 kaum im Einklang steht mit dem wegen des großen Dipolmomentes zu fordernden hohen Prozentsatz an Molekülen in Imidform und daß drittens nach unseren Erfahrungen bezüglich der Intensität von $\Delta\nu - 1620$ das Gleichgewicht der beiden Formen und damit auch das Dipolmoment lichtempfindlich sein müßte. Endlich müßte sich das

¹⁾ AUDRIETH, L. F., NESPITAL, W. und ULICH, H., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 673. Vgl. auch die Diskussion der an Hydrazin und einigen seiner Derivate gemessenen Dipolmomente bei: ULICH, H., PEISKER, H. und AUDRIETH, L. F., Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1677. ²⁾ Vgl. Mitteilung 75: KOHLRAUSCH, K. W. F. und SEKA, R., Z. physik. Chem. **38** (1937) 72.

Vorhandensein einer zur Erklärung des Dipolmomentes hinreichenden Menge von $H_3N:NH$ -Molekülen in Anomalien der Molrefraktion bemerkbar machen, die aber nach BRÜHL¹⁾ völlig fehlen.

Wir halten diese Gegengründe für stark genug, um die Deutung: Hydrazin = $H_2N \cdot NH_2$ (in Transform) $\rightleftharpoons H_3N:NH$ als unwahrscheinlich abzulehnen. Abgesehen von der noch zu erklärenden Herkunft der Linie 1620 glauben wir das Spektrum als zu einem nicht in Transform vorliegenden $H_2N \cdot NH_2$ -Molekül gehörig ansehen zu dürfen. PENNEY und SUTHERLAND²⁾ schließen auf Grund theoretischer Erwägungen, ULICH, PEISKER und AUDRIETH (loc. cit.) auf Grund von Dipolmomentbestimmungen freie Drehbarkeit aus. Es bleibt nur noch die Cis-Form oder irgendeine Zwischenstellung zwischen Cis und Trans. Am RAMAN-Spektrum könnte zwischen diesen beiden Möglichkeiten nur entschieden werden, wenn Polarisationsmessungen vorlägen; fände man depolarisierte Linien, dann hätte das Molekül Symmetrieeigenschaften und die erwähnten Zwischenstellungen wären ausgeschlossen. PENNEY und SUTHERLAND errechnen quantenmechanisch eine ganz bestimmte Zwischenstellung (Verdrehung der beiden Molekülhälften gegeneinander um 90° bis 100°); die an substituierten Hydrazinen gemessenen Dipolmomente sind mit diesem Ergebnis fast quantitativ vereinbar.

Diesen Abschnitt zusammenfassend kommen wir zum folgenden Ergebnis: Das RAMAN-Spektrum des Hydrazins schließt das alleinige Vorhandensein der Transform $H_2N \cdot NH_2$ oder der Ammonium-Imidform $H_3N:NH$ aus. Ein Gleichgewicht beider Formen wäre mit dem Spektrum vereinbar, ist aber aus anderen Gründen äußerst unwahrscheinlich. Ob die Cis-Form oder eine Zwischenstellung in $H_2N \cdot NH_2$ realisiert ist, läßt sich ohne Polarisationsmessungen nicht entscheiden. Die Erklärung einer nicht zur normalen Hydrazinform gehörigen Linie 1620 steht noch aus (vgl. Abschnitt 7).

2. Hydrazinhydrat $H_2N \cdot NH_2 \cdot OH_2$. Um sicher zu sein, daß die Linie 1620 nicht von irgendeiner hartnäckigen zufälligen Verunreinigung her stammt, haben wir das Hydrat an Präparaten von Kahlbaum, Fraenkel-Landau, Merck untersucht und überdies die Vorbehandlung variiert. Die Einzelheiten sind in der folgenden Tabelle und der zugehörigen Legende (S. 104) zusammengestellt. I_1 und I_2

¹⁾ BRÜHL, J. W., Ber. dtsch. chem. Ges. **30** (1897) 162. ²⁾ PENNEY, W. G. und SUTHERLAND, G. B. B. M., J. chem. Physics **2** (1934) 492. Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 898.

Tabelle 3. Messungen an Hydrazinhydrat $H_2N \cdot NH_2 \cdot OH_2$.

Nr.	ν'	I		II		III		IV		V		VI		VII	Zuordnung
		I_1	I_2	I_2	I_1	I_1	I_2	I_1	I_2	I_1	I_2	I_1	I_2	I_2	
1	24614	$1/2$	—	—	—	—	—	00	—	0	—	$1/2$	—	—	?
2	24438	—	—	—	—	00?	—	00?	—	0	—	—	—	—	?
3	24192	3	—	3	—	2	—	$1/2$	—	2	—	3	—	—	$q-3196$
4	24177	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$[p-3282]$
5	24106	6sb	—	8sb	—	6b	—	4sb	—	5b	—	6sb	—	—	$q-3343$
6	24045	5	—	6b	—	4b	—	3	—	4	—	4b	—	—	$p-3344$
7	24009	4	—	4b	—	3	—	2	—	3	—	3b	—	—	$o-3345$
8	23948	3	—	2b	—	2	—	$1/2$	—	3	—	2	—	—	$k-893$
9	23812	1	—	0	—	00	—	0	—	3b	—	0	—	—	$[k-921]$
10	23784	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$k-1114$
11	23591	4b	—	2	—	1b	—	1	—	1b	—	2b	—	—	$[k-1123]$
12	23393	0	—	00	—	—	—	—	—	0	—	00	—	—	?
13	23215	0	—	—	—	—	—	0	—	—	—	0	—	0	$k-1615$
14	23090	—	—	$1/2$	—	$1/2$	—	1	—	—	—	1	0	0	$e+152?$
15	22774	2	2	—	0	—	—	—	—	—	00	—	—	3	$e-164$
16	22431	0	—	00	—	00	—	—	—	—	—	—	—	0	$[e-507]$
17	22357	0	0	—	—	—	—	—	—	—	00	00	—	1	$[e-581]$
18	22234	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	0	$[e-704]$
19	22155	—	$1/2$	—	—	00	00	—	00	—	—	0	00	—	$[e-783]$
20	22046	3	$3b$	2	3b	2b	1b	3b	2b	2	1b	2	1b	2b*	$e-892$
21	21895	—	0	—	—	00	—	0	0	—	$1/2$	0	0	—	$f-1100$
22	21831	6b	5b	3b	—	4b	3b	4b	4b	2	1b	3b	2b	4b	$e-1107$
23	21516	7b	—	8sb	—	5b	—	4b	4b	2	—	4b	—	—	$k-3189$
24	21430	10sb	—	10sb	—	7sb	—	7sb	—	4	—	6b	—	—	$k-3275$
25	21366	8b	—	9	—	6b	—	5	—	1	—	4b	—	—	$k-3339$
26	21320	1	3	1	1	2b	1	1	2b	—	1b	1	1	2	$i-3196$
27	21301	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$e-1618$
28	21243	—	—	—	—	1	—	0	—	—	—	—	—	—	$[e-1637]$
29	21175	0	—	—	—	00	—	0	—	—	—	—	—	—	$i-3273$
30	19744	2	1	0	0	$1/2$	0	$1/2$	0	1	0	$1/2$	0	$1/2$	$i-3341$
31	19658	4b	3	3	1	3	2b	3	2b	2	$1/2$	2	—	—	$e-3280$
32	19598	3	2	1	1	2	1	2	—	2	—	—	—	0?	$e-3340$

bedeuten wieder die subjektiv geschätzten relativen Intensitäten bei Aufnahmen ohne bzw. mit Filterung des Hg -Lichtes. Die in der zweiten Spalte angegebenen ν' (in cm^{-1}) sind Mittelwerte, gebildet über alle Beobachtungen mit Ausnahme derer von Spalte VII.

Zu Tabelle 3: I, II, III, IV Präparat von Kahlbaum, V von Fraenkel-Landau, VI, VII von Merck. Literatur Kp.₇₆₀ $118^{\circ}3'$. Vorbehandlung und Aufnahmebedingungen: I. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck; Kp.₇₆₀ $119^{\circ}1'$, Pl. Nr. 2035, m. F., $t=14$; Pl. 2036, o. F., Sp. 0'04, $t=20$. II. Dasselbe, schon belichtete Präparat wurde noch dreimal bei herrschendem Druck destilliert; Kp.₇₆₀ $119^{\circ}2'$ bis $119^{\circ}6'$ und der Reihe nach m. F., o. F., m. F. aufgenommen, um einen eventuellen dauernden Einfluß der Belichtung o. F. zu erfassen. Pl. 2059a, m. F., $t=14$, 2059 b, o. F., $t=9\frac{1}{2}$; 2059 c, m. F., $t=14$. III. und IV.: Um sicher zu sein, daß keine ungesättigte Verunreinigung, die etwa wegen Gleichheit des Siedepunktes durch Destillation nicht entfernt werden kann, vorhanden ist, wurde das Kahlbaumsche Hydrazinhydrat in das Sulfat übergeführt und dieses zweimal aus H_2O umkristallisiert. Für III wurde das Hydrazinhydrat aus dem Sulfat durch Erhitzen mit konzentrierter KOH -Lösung frei gemacht und direkt abdestilliert Kp. $119^{\circ}6'$ bis $119^{\circ}8'$, für IV durch Absaugen von den Salzen befreit und danach sowohl im Vakuum als bei gewöhnlichem Druck destilliert; Kp. $119^{\circ}4'$ bis $120^{\circ}0'$. III. Pl. 2094, m. F., $t=14$; Pl. 2093, o. F., $t=9$; IV. Pl. 2099, m. F., $t=14$; Pl. 2105, o. F., Sp. 0'04, $t=20$. V. (Fraenkel-Landau); zweimalige Destillation bei herrschendem Druck; Trocknung mit KOH . Kp. $118^{\circ}8'$ bis $119^{\circ}3'$; Pl. Nr. 2101, m. F., $t=14$; Pl. 2104, o. F., Sp. 0'04, $t=19$. VI. (Merck). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck; Trocknung mit KOH ; Kp. $119^{\circ}3'$ bis $119^{\circ}6'$. Pl. Nr. 2106, m. F., $t=14$; Pl. 2107, o. F., Sp. 0'04, $t=20$. VII. Mercksches Hydrazinhydrat in Leitfähigkeitswasser, Gewichtsverhältnis 1:1. Pl. 2137, m. F., $t=27$. — Zu den Ergebnissen ist zu bemerken, daß die in der vorläufigen Mitteilung (loc. cit.) verwerteten Aufnahmen I sich von allen übrigen durch das Auftreten der Linien Nr. 10 und 27 unterscheiden; wir halten diese Linien für nicht reell und haben in dieser Hinsicht unsere seinerzeitigen Angaben zu korrigieren.

Das Ergebnis dieser langwierigen Versuche ist, daß die gesicherten Hauptlinien (die uns unsicher scheinenden haben wir eckig geklammert) des Hydrates weder durch geänderte Vorbehandlung der Substanz (Spalte II, III, IV), noch durch Änderung der Herkunft (Spalte II, V, VI), noch durch Änderung in der Reihenfolge der Belichtung (Spalte II) zu beeinflussen sind. Nur bei der wässerigen Lösung (VII) ergeben sich etwas andere Frequenzen; insbesondere würde die Zuordnung der mit Stern bezeichneten Linie Nr. 20 den Wert $e-915$ statt $e-892$ ergeben.

Sämtliche Aufnahmen weisen die Linie Nr. 26 auf, die bei Belichtung m. F. nur als $e-1618$ gedeutet werden kann. Wieder zeigt sich, daß bei Belichtung o. F. die Intensität dieser Linie relativ zurückgeht; denn obwohl sich in diesem Fall $i-3196$ über $e-1618$

lagert, beträgt das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 für Nr. 26 im Durchschnitt nur $2/3$, während es für die Nachbarlinien Nr. 20 und 22 etwa den Wert $3/2$ erreicht.

Aus Tabelle 3 leiten sich als gesicherte Linien der RAMAN-Spektren von Hydrazinhydrat im homogenen Zustand und in wässriger Lösung die im folgenden angegebenen Frequenzen ab, die den Ergebnissen anderer Autoren gegenübergestellt sind.

Hydrazinhydrat, homogen.

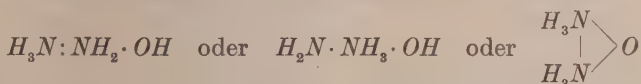
Tabelle 3	893 (3b)	1107 (5b)	1617 (2)	3194 (7b)	3278 (10b)	3342 (8b)
IMANISHI ¹⁾	933 (00)	1128 (1)	—	3220 (0)	3286 (2)	3339 (2)
SUTHERLAND ²⁾	—	—	—	3196	3270	3344

Hydrazinhydrat in wässriger Lösung.

Tabelle 3 [nur m. F.]	915 (2b)	1107 (4b)	1619 (2)	3198 ($1/2$)	3290 (2)	3348 (0?)
PAL-SEN GUPTA ³⁾	908 (1)	1114 (1)	—	3215 (1)	3277 (3)	—
ANANTHAKRISHNAN ⁴⁾	916 (0)	1126 (1)	—	3215 ($1/2$)	3286 (3)	3350 (2)

Vielleicht kommen zu diesen Frequenzen, ähnlich wie im Hydrazin selbst, noch die schwachen und weniger gesicherten Linien mit $\Delta\nu = 164, 581, 704$ hinzu.

Aus der Geringfügigkeit der Veränderungen, die das Spektrum beim Übergang von Hydrazin zum Monohydrat und zum Dihydrat (Monohydrat in wässriger Lösung⁵⁾) insbesondere im Gebiet der NH -Valenzfrequenzen erleidet, ergibt sich zwingend, daß sich bei der Hydratisierung des Hydrazins die Wertigkeit der Stickstoffatome nicht ändert; daß somit für die strukturelle Formulierung des Monohydrates nicht chemische Verbindungen, etwa von der Art:



in Frage kommen, sondern daß es sich um ein wirkliches Hydrat $H_2N \cdot NH_2 + H_2O$ handelt, bei dem vermutlich Sauerstoff und Stickstoff über eine sogenannte „Wasserstoffbindung“ (Ein-Elektronenbindung) des HOH -Moleküles miteinander verkettet werden. Zu demselben Schluß kommt EDSALL⁶⁾ bei den Alkylaminen aus dem Ver-

¹⁾ IMANISHI, loc. cit. ²⁾ SUTHERLAND, G. B. B. M., Nature **126** (1930) 916.

³⁾ PAL, N. N. und SEN GUPTA, P. N., Indian J. Physics **5** (1930) 13. ⁴⁾ ANANTHAKRISHNAN, R., Proc. Indian Acad. **4** (1936) 204. ⁵⁾ CURTIUS, TH. und

SCHULZ, H., J. prakt. Chem. (2) **42** (1890) 521. ⁶⁾ EDSALL, J. E., J. chem. Physics **5** (1937) 225.

gleich der Spektren von homogener und gelöster Substanz. Dieses Ergebnis stimmt weiter überein mit dem spektrochemischen Verhalten (BRÜHL, loc. cit.), das zum Unterschied von dem des Chlorhydrates ein völlig normales ist; anlässlich der Diskussion dieses Ergebnisses verweist BRÜHL auch auf den charakteristischen Umstand, daß die Ammoniumhydroxyde nicht unzersetzt destillieren, während das Hydrazinhydrat einen konstanten Siedepunkt zeigt.

3. Die Chlorhydrate des Hydrazins. Hier sind, wie erwähnt, unsere eigenen Versuche durch die inzwischen veröffentlichten Beobachtungen ANANTHAKRISHNANS (loc. cit.) und insbesondere durch die aufschlußreichen Arbeiten EDSALLS überholt worden. Zur Wahrung des Zusammenhanges geben wir einen Überblick über die Ergebnisse.

Monochlorhydrat des Hydrazins.

EDSALL: 965 (4); 1109 (2); 1274 ($\frac{1}{2}$, sb); 1419 (1); 1530 ($\frac{1}{2}$); 1630 (3, sb); 2692 (0); 2983 (2b); 3219 (3); 3309 (1).

Dichlorhydrat des Hydrazins.

ANANTHAKRISHNAN	967 (1)	1029 (3)	1108 ($\frac{1}{2}$ b)	—	—	3190 (1b)
EDSALL	968 (1b)	1036 (5s)	1110 ($\frac{1}{2}$ sb)	1645 (2sb)	2655 (0)	3187 (3sb)
Anhang Nr. 3	961 (1)	1032 (2)	1102 ($\frac{1}{2}$ sb)	1632 (0)	—	—

Die Beobachtungen beziehen sich alle auf wässrige Lösung, so daß die Spektren außer den angegebenen Frequenzen noch die bekannten Wasserbanden aufweisen.

Die Veränderung der Spektren beim Übergang vom Hydrazin zu den Chlorhydraten ist beträchtlich und verläuft, insbesondere im Gebiet der NH -Frequenzen, ähnlich der bekannten Veränderung beim Übergang Ammoniak $NH_3 \rightarrow$ Ammoniumion $\overset{+}{N}H_4$:

Ammoniak NH_3 in wässriger Lösung	—	3222 (s)	3310 (st)	3388 (st)
Ammoniumion $\overset{+}{N}H_4$ in wässriger Lösung	3157	3221	—	—

J. A. RAO und C. S. RAO¹⁾ scheinen die ersten gewesen zu sein, die dies mit dem Wechsel der Stickstoffwertigkeit in Verbindung brachten. Später haben M. FREYMANN, R. FREYMANN und RUMPF²⁾ diese Verhältnisse im nahen Ultrarot und EDSALL³⁾ im RAMAN-Effekt an anderen Körpern mit NH -Bindungen untersucht; aus den Ergebnissen des letzteren sei angeführt:

¹⁾ RAO, J. A. und RAO, C. S., *Ž. Physik* 88 (1934) 127. ²⁾ FREYMANN, M., FREYMANN, R. und RUMPF, P., *J. Physique Radium* 7 (1936) 30. ³⁾ EDSALL, J. T., *J. chem. Physics* 4 (1936) 1.

		NH-Frequenzen	
Methylamin $H_3C \cdot NH_2$ in wässriger Lösung	—	3322 (6)	3382 (2)
Methylamin-Chlorhydrat $H_3C \cdot \overset{+}{N}H_3 \cdot Cl$			
in wässriger Lösung	3032 (3)	—	—
Dimethylamin $(H_3C)_2NH$ in wässriger Lösung	—	3336 (6sb)	
Dimethylamin-Chlorhydrat $(H_3C)_2\overset{+}{N}H_2 \cdot Cl$			
in wässriger Lösung	3048 (4)	—	

Die übliche Formulierung der Chlorhydrate des Hydrazins als $H_2N \cdot \overset{+}{N}H_3 \cdot Cl$ bzw. $ClH_3\overset{+}{N} \cdot \overset{+}{N}H_3Cl$ findet somit auch im Schwingungsspektrum durch das Verhalten der NH-Frequenzen ihre Bestätigung:

Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ in wässriger Lösung	3209 (s)	3284 (m)	3350 (m)
Hydrazin-Dichlorhydrat $Cl \cdot H_3\overset{+}{N} \cdot \overset{+}{N}H_3 \cdot Cl$			
in wässriger Lösung	3189 (m)	—	—

Für die Deutung der Spektren von Hydrazin und seinen Derivaten ist ferner der Befund EDSALLS von Wichtigkeit, daß zwischen den wässrigen Lösungen des Dihydrochlorides mit und ohne HCl -Überschuß insofern ein Unterschied besteht, als in letzterem Falle die Intensität der Hauptlinie 1032 merklich abnimmt, gemessen an den Intensitäten der Nachbarlinien 965 und 1107. EDSALL bringt dies in Zusammenhang mit dem anderweitig bestimmten starken Bestreben des Ions $H_3\overset{+}{N} \cdot \overset{+}{N}H_3$ zur Dissoziation in $H_3\overset{+}{N} \cdot NH_2$ und betrachtet dementsprechend die im wässrigen Dichlorhydrat auftretenden Linien 965 und 1107 als nicht zum Ion $H_3\overset{+}{N} \cdot \overset{+}{N}H_3$, sondern zum Ion $H_3\overset{+}{N} \cdot NH_2$ gehörig, in dessen Spektrum sie in der Tat die Hauptlinien sind. Übereinstimmend damit hat ANANTHAKRISHNAN¹⁾ im kristallisierten Dichlorhydrat zwar die scharfe Hauptlinie 1024 (statt 1032) mit der hohen Intensität 10 gefunden, nicht aber die Linien 965 und 1107.

4. Die N·N-Bindung. In Fig. 2 sind die Spektren der bisher bekannten zweigruppigen Moleküle $X \cdot Y$ mit den Gruppen X bzw. Y gleich CH_3 , OH , NH_3 , NH_2 zusammengestellt. Bei den mit Stern bezeichneten Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor: Quer-gestrichelte Linien sind depolarisiert. An Hand dieser Figur soll die Zuordnung der tiefen Hydrazinfrequenzen besprochen werden, deren Richtigkeit von ANANTHAKRISHNAN aus, wie uns scheint, etwas oberflächlichen Erwägungen angezweifelt wurde.

¹⁾ ANANTHAKRISHNAN, R., Proc. Indian Acad. 5 (1937) 87.

Alle Beispiele dieser Figur müssen eine Kettenschwingung aufweisen, die im wesentlichen aus einer Bewegung der ganzen Gruppe X gegen die ganze Gruppe Y besteht. Sie ist im RAMAN-Effekt als stark aktiv und polarisiert zu erwarten; die Frequenzhöhe ist gegenüber den Valenzfrequenzen ν der H -Atome sicher, gegenüber den zugehörigen Deformationsfrequenzen höchstwahrscheinlich kleiner zu erwarten. Die Knickschwingungen der in Wirklichkeit nicht nur zweiatomigen Moleküle können, wie in ultraroter Absorption an mehreren Beispielen nachgewiesen¹⁾ wurde, niedrigere Frequenzen

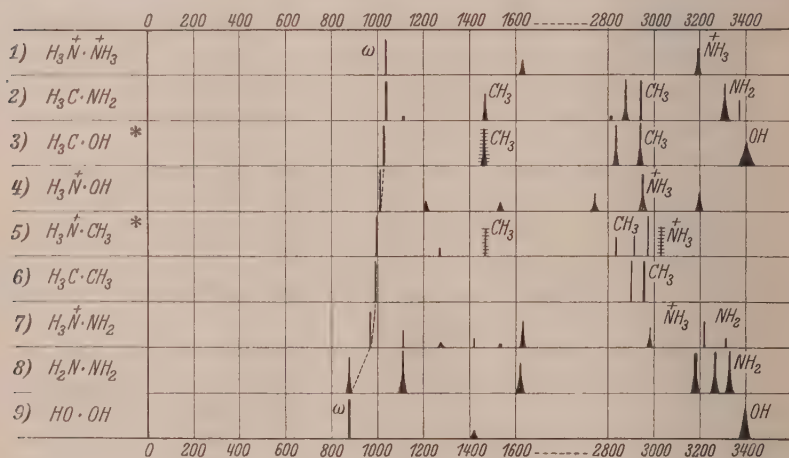


Fig. 2. Nr. 1, 4, 5, 7. Ionen des Dihydrochlorids von Hydrazin bzw. des Monohydrochlorids von Hydroxylamin, Methylamin, Hydrazin; letztere drei Spektren nach EDSALL (loc. cit.); Nr. 9 Wasserstoffsuperoxyd nach SIMON-FEHER²⁾.

haben, doch sind sie im RAMAN-Effekt so schwach aktiv, daß sie bisher nicht beobachtet wurden. Es wird also kaum zweifelhaft erscheinen, daß mindestens in den Beispielen Nr. 1 bis 6 und Nr. 9 die tiefste Frequenz der Kettenschwingung $X \leftrightarrow Y$ zuzuordnen ist. Lediglich in den Beispielen Nr. 7 und 8 könnte man unsicher sein, da dort zwei Linien im einschlägigen Frequenzintervall auftreten.

Die Tatsache aber (vgl. I), daß man in fast allen Fällen, in denen das Spektrum eines Moleküles mit der Gruppe NH_2 hinreichend starke

¹⁾ Vgl. z. B.: BARTHOLOMÉ, E. und SACHSSE, H., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 40 (Äthan und Methylalkohol). ²⁾ SIMON, A. und FEHER, F., Z. Elektrochem. **41** (1935) 290.

NH -Valenzfrequenzen aufweist, auch eine lagenkonstante Linie bei 1110 [vgl. z. B. in Fig. 2 die Nummern 2, 7, 8, ferner das Hydratspektrum (Abschnitt 2)] findet, spricht dafür, daß 1110 nicht zu der mit der Kettenlänge variablen Pulsations-, sondern wahrscheinlich einer NH_2 -Deformationsschwingung zuzuordnen ist. Dann sind es aber die in Fig. 2 gestrichelt miteinander verbundenen tiefen Frequenzen der Spektren Nr. 7 und 8, die zur Kettenschwingung ω gehören. Auch wird man nicht zaudern, von den beiden möglichen Zuordnungen A und B:

	$H_2N \cdot NH_2$	$H_2N \cdot \overset{+}{N}H_3$	$H_3\overset{+}{N} \cdot \overset{+}{N}H_3$
A.	$\omega = 876$	965	1032
B.	$\omega = 1108$	1109	1032

die erstere deshalb als viel wahrscheinlicher zu erklären, weil man dabei einen vernünftigen Übergang für die Federkräfte in den Bindungen $N \cdot N$, $N \cdot \overset{+}{N}$, $\overset{+}{N} \cdot \overset{+}{N}$ erhält (EDSALL). Endlich werden wir im nächsten Abschnitt zeigen, daß auch in den alkylierten Hydrazinen jene Linien, an deren Frequenzhöhe die Federkraft $f(N \cdot N)$ beteiligt ist, vergleichsweise um so tiefer liegen, je stärker diese Beteiligung ist.

Mit der Zuordnung A ergibt sich aber aus Fig. 2 das unerwartete und valenztheoretisch interessante Resultat (vgl. I), daß die Federkraft f der $C \cdot O$ - und $C \cdot N$ -Bindung größer, die der $O \cdot O$ - und $N \cdot N$ -Bindung jedoch merklich kleiner ist als die der $C \cdot C$ -Bindung:

In der üblichen Näherung (X und Y werden als einheitliche Massen m_x und m_y aufgefaßt; $f = 5 \cdot 863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2 \cdot \mu$) gerechnet, erhält man

für: $H_3C \cdot CH_3$	$H_3C \cdot NH_2$	$H_2N \cdot NH_2$	$H_3C \cdot OH$	$HO \cdot OH$
$f = 4 \cdot 34$	4.99	3.59	4.99	$3 \cdot 83 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

Während ferner $f(C \cdot \overset{+}{N})$ kleiner ist als $f(C \cdot N)$, nimmt für die $N \cdot N$ -Bindung f in der Reihenfolge $f(N \cdot N) \cdot f(N \cdot \overset{+}{N}) \cdot f(\overset{+}{N} \cdot \overset{+}{N})$ zu.

5. Die substituierten Hydrazine. Von den im Anhang mitgeteilten Derivatspektren sind von hauptsächlichem Interesse jene mit einfach gebauten Substituenten des Hydrazins, also die der methylierten Hydrazine. Die Streuspektren von $H_3C \cdot HN \cdot NH_2$, $(H_3C)_2N \cdot NH_2$, $H_3C \cdot HN \cdot NH \cdot CH_3$ liefern durchweg diffuse Linien;

jedoch besteht insofern ein Unterschied, als in der letztgenannten Substanz die Linien bandenartigen Charakter annehmen und fast ausnahmslos 12 bis 17 cm^{-1} breit sind. Wir möchten dies mit der „freien“ Drehbarkeit in Verbindung bringen, die sich, sei sie ungehemmt oder gehemmt, bei der nicht verzweigten Viererkette auf die Kettenform und damit auf die Frequenzhöhe bzw. beim Pendeln um eine ausgezeichnete Lage, auf die Frequenzbreite auswirken muß.

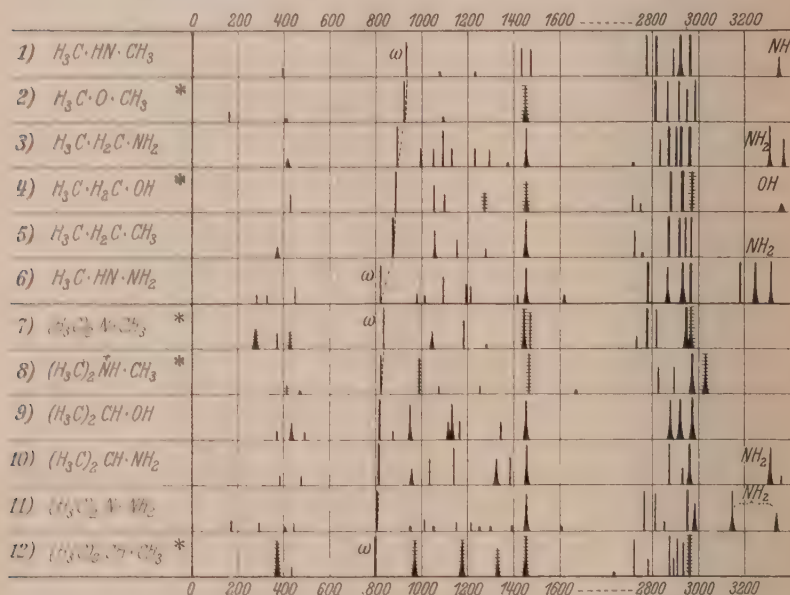


Fig. 3. Die Spektren von Methylhydrazin Nr. 6 und 1,1-Dimethylhydrazin Nr. 11 verglichen mit den Spektren von Molekülen ähnlichen Aufbaues. Für mit Stern bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor. Nr. 8 nach EDSALL (loc. cit.).

In Fig. 3 sind die Spektren von Methylhydrazin Nr. 6 und as-Dimethylhydrazin Nr. 11 den Spektren von Körpern mit ähnlicher Massenverteilung gegenübergestellt. Die Übereinstimmung im spektralen Typus bestätigt die Ähnlichkeit des strukturellen Typus. Wie man aus der Analyse solcher Spektren (vgl. etwa I oder EDSALL, loc. cit.) weiß, gehören die tiefsten der im Frequenzgebiet 800 bis 950 cm^{-1} auftretenden kräftigen Linien ω zur „Pulsations“-Schwingung der Kette, bei der alle Kettenfedern im Gleichtakt auf Druck

oder Zug beansprucht werden. Übersichtsweise¹⁾ ist bei annähernd gleicher Massenverteilung für die Frequenzhöhe eine Federkraft maßgebend, deren Stärke das Mittel aus allen beanspruchten Federn ist. Die $N \cdot N$ -Feder ist daher an der Frequenzhöhe von Nr. 11 zu $\frac{1}{3}$, von Nr. 6 der Fig. 3 zu $\frac{1}{2}$, von Nr. 8 der Fig. 2 zu $\frac{1}{1}$ beteiligt. Ist die Zuordnung in Hydrazin richtig und die Federkraft $f(N \cdot N)$ die kleinste von allen in den Fig. 2 und 3 vorkommenden, dann muß in allen Fällen jene Pulsationsschwingung, bei der $f(N \cdot N)$ beteiligt ist, die kleinste Frequenz haben; doch müssen die Unterschiede gegenüber den Fällen ohne $N \cdot N$ -Bindung abnehmen mit der Zahl der teilnehmenden Gruppen. Und das ist gerade das, was der Vergleich von Fig. 2 mit der oberen und unteren Hälfte von Fig. 3 sofort erkennen läßt.

6. Azomethan $H_3C \cdot N : N \cdot CH_3$. Wir haben versucht, das Spektrum dieses wichtigen Körpers zu erhalten, können das Ergebnis aber nur als vorläufiges bezeichnen. Die Substanz wurde aus Dimethylhydrazin-dihydrochlorid und Kaliumchromat in wässriger Lösung hergestellt; das im Vakuum aus dem Reaktionsprodukt abdestillierte Gas wurde in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und nach nochmaliger Destillation in CCl_4 absorbiert (etwa 1 g in $3 \text{ cm}^3 CCl_4$). Die Lösung war schwach gelblich und blieb bei Belichtung anfänglich unverändert; gegen Schluß trat jedoch Trübung und Verfärbung ein, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte und nicht wiederholt werden konnte. Pl. Nr. 2365, m. F., $t = 30$. Es ergab sich auf mittlerem Untergrund ein überstarkes $C \cdot CCl_4$ -Spektrum [$\nu = 216$ (10) ($\pm f, \pm e, c, \pm b$); 312 (15) ($f, \pm e, c$); 454 (20) ($f, \pm e, c, \pm b, \pm a$); 756 (6) (e); 787 (7) (e); 1530 (0) (e)] und überdies die folgenden von Hge erregten Linien:

$$\nu = 583 \text{ (2 bis 3); } 902 \text{ (00); } 1031 \text{ (00); } 1092 \text{ (00); } 1376 \text{ (1); } \\ 1433 \text{ (1); } 2913 \text{ (2); } 2979 \text{ (0).}$$

Von diesen Linien könnten noch $902 = 2 \cdot 451$ und $1092 = 772 + 320$ als Ober- bzw. Kombinationstöne zum CCl_4 -Spektrum gehören; übrigens sind sie, ebenso wie 1031, an der Grenze der Beobachtbarkeit. Als gesichert und nicht zu CCl_4 gehörig betrachten wir nur die Linien:

$$\nu = 583 \text{ (2 bis 3); } 1376 \text{ (1); } 1433 \text{ (1); } 2913 \text{ (2); } 2976 \text{ (0),}$$

die wir dem Molekül $H_3C \cdot N : N \cdot CH_3$ zuordnen. Dies ist ein recht

¹⁾ Genau genommen sind diese Schwingungen noch mit einer Deformationschwingung gekoppelt; daher hängen die Frequenzen außer von den Valenzfederkräften noch von den Deformationskonstanten und den Valenzwinkeln ab.

eigenartiges Ergebnis und bedarf noch der Bestätigung. Im Frequenzgebiet der Doppelbindung befindet sich keine Linie! Eine der beiden relativ hochfrequenten Linien mit $\Delta\nu = 1376$ bzw. 1433 gehört wahrscheinlich zu CH -Deformationsschwingungen der Methylgruppen. Sollte die andere zur $N:N$ -Frequenz gehören? (Ganz unwahrscheinlich wäre dies nicht, denn die zugehörige Federkraft $f(N:N)$ würde sich dabei überschlagsweise als doppelter Wert von $f(N\cdot N) = 3.59$ (Abschnitt 4) ergeben. Der Sprung der Federkräfte $f(N\cdot N)$ (Hydrazin) ~ 3.6 und $f(N:N)$ (in Azomethan) ~ 7.2 zur Federkraft im Element N_2 , nämlich $f(N:N) \sim 22$ wäre dann in Analogie zum Sprung der Federkräfte beim Übergang von $HO\cdot OH$ nach O_2 : $f(O\cdot O) \sim 3.8$ (Abschnitt 4), $f(O:O) \sim 11.3$. Doch muß, wie gesagt, eine Wiederholung und, wenn möglich, Verbesserung der Beobachtung abgewartet werden, denn auch das übrige Spektrum läßt sich nicht recht mit dem vereinigen, was man füglich für die Transform¹⁾ des Azomethans erwarten sollte.

7. Assoziationsanomalien. Wir stellen in Fig. 4 die an Hydrazin und seinen Alkylderivaten beobachteten RAMAN-Spektren nochmals übersichtlich zusammen; Spektrum Nr. 2 wurde von EDSALL gemessen.

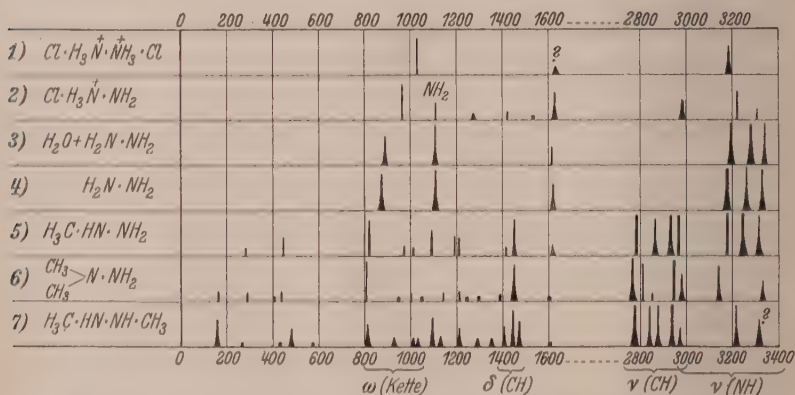


Fig. 4. Hydrazinhydrochloride Nr. 1, 2 (in wässriger Lösung) und -hydrat Nr. 3, Hydrazin Nr. 4 und Methylderivate Nr. 5, 6, 7.

Sämtliche Spektren weisen eine Linie um 1600 cm^{-1} auf, die in Nr. 2, 3, 4 kräftig, in Nr. 5, 6, 7 nur schwach auftritt; in Nr. 1 haben wir sie mit einem Fragezeichen versehen, da sie vielleicht ebenso wie

¹⁾ Azobenzol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5$ hat das Dipolmoment Null und gibt nur mit dem Stilben in trans-Stellung Mischkristalle; hat also selbst wohl trans-Form.

die nicht eingezeichneten Linien 965 und 1107 nicht zum Ion $H_3\ddot{N}^+ \cdot \ddot{N}H_3$, sondern zu seinem Dissoziationsprodukt $H_3\ddot{N} \cdot NH_2$ gehören könnte (vgl. Abschnitt 3). Durch die in Abschnitt 1 (insbesondere in Fig. 1) bzw. in Abschnitt 2 (insbesondere in Tabelle 3) beschriebenen Versuchsergebnisse glauben wir nahezu mit Sicherheit nachgewiesen zu haben, daß diese Linie nicht dem Spektrum des Hydrazins selbst angehören kann. Eine zweite Anomalie stellt sich im Spektrum Nr. 5 ein: Methylhydrazin hat insgesamt drei NH - und drei CH -Bindungen, könnte also maximal (keine Entartung in der CH_3 -Gruppe, keine zufälligen Koinzidenzen) nur sechs Valenzfrequenzen im Gebiet über 2700 cm^{-1} aufweisen; beobachtet wurden jedoch sieben.

Unsere frühere Deutung der Linie 1610 als zum Diimid bzw. zu dessen Alkylderivaten gehörig, halten wir jetzt für einigermaßen unwahrscheinlich; im Falle des 1,2-dimethylierten Hydrazins müßte, sei es durch Molekülsplaltung, sei es durch Disproportionierung, Azomethan entstehen. Wollte man diesem die Linie 1610 zuordnen, dann ist nicht einzusehen, warum in einer jedenfalls stärker konzentrierten Lösung von Azomethan in CCl_4 diese Linie fehlt (vgl. Abschnitt 6). Die Bildung geringer Mengen von Abkömmlingen der Form $H_3\ddot{N}:NH$ können wir allerdings nicht ausschließen, verweisen aber auf das in Abschnitt 1 Gesagte. Ohne für unsere Meinung einen schlüssigen Beweis geben zu können, möchten wir vielmehr glauben, daß es sich bei diesen Anomalien um die Auswirkung von Assoziation handelt. Wie sehr eine solche Polymerie das Spektrum beeinflussen kann, sieht man am klassischen Beispiel des Wassers, zu dessen Verständnis kürzlich ein wichtiger Beitrag geliefert wurde¹⁾. Wie die Verhältnisse bei der Aminogruppe liegen, ob es sich auch hier bei der Assoziation zweier Moleküle 1 und 2 um die Ausbildung von „ H -Brücken“ ($\overset{1}{N}-H \dots \overset{2}{N}$) oder um „echte“ Bindungen (etwa $-H_2\overset{1}{N} \quad \overset{2}{N}H_2-$ oder dergleichen) handelt, wissen wir nicht. Auf die Diskussion solcher spezieller Formen (vgl. z. B. die Sechsringformel von BILLIG²⁾) einzugehen und die Frequenz 1610 einem bestimmten Bindungstypus zuzuschreiben, halten wir für verfrüht. Daß Assoziation beim Hydrazin vorliegt, dafür spricht unter anderem das anomale Verhalten der Siedepunkte bei Alkylierung [HENRY³⁾, BILLIG²⁾]: die Aminogruppen.

¹⁾ CROSS, P. C., BURNHAM, J. und LEIGHTON, P. A., J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1134. ²⁾ BILLIG, K., Chem. Zbl. **1932** (II), 2435. ³⁾ HENRY, L., Chem. Zbl. **1906** (II), 201.

die bezüglich ihrer Neigung zur Assoziation der Oxygruppe an die Seite zu stellen sind, erniedrigen das Molekularvolumen M/d und erhöhen den Siedepunkt; mit zunehmender Alkylierung wird diese Neigung, „welche sich aus den Stammsubstanzen, dem Ammoniak und dem Wasser, gewissermaßen vererbt hat“, geschwächt¹⁾. Anomalien haben wir²⁾ auch im RAMAN-Spektrum des Cyanamids $H_2N \cdot CN$, nicht aber bei Methylamin und seinen niedrigen Homologen feststellen können.

Die Verhältnisse liegen sicher nicht einfach. Selbst bei der Stammsubstanz Ammoniak, in deren Flüssigkeitsspektrum wir³⁾ schon vor vielen Jahren, damals allerdings ohne hinreichende Begründung (vgl. die Diskussion in S. R. E. p. 131/132), Assoziationszeichen zu sehen glaubten, sind die Versuchsergebnisse schwer zu deuten. Es sei uns gestattet, dieselben im vorliegenden Zusammenhang wiederzugeben und, ohne auf die umfangreiche Literatur einzugehen, kurz zu erörtern. Tabelle 4 enthält die zum Teil gemittelten Versuchsergebnisse bezüglich des RAMAN-Spektrums von NH_3 , wie sie unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnen wurden.

Tabelle 4. RAMAN-Spektren von Ammoniak NH_3 .

	a	b	c	d	e	f
1 Gasförmig . . .	943 (3), 964 (4)	—	[Ur 1630]	3219 (2)	3334 (10)	—
2 Gelöst in H_2O . .	—	1073 (s)	1615 (?)	3222 (s)	3310 (st)	3388 (s)
3 Gewöhnl. Temp., verflüssigt . . .	—	1070 (s)	1585 (s)	3212 (3)	3302 (5)	3382 (2)
4 Tiefe Temp., verflüssigt . . .	—	1070 (s)	1580 (s)	3210 (st)	3310 (st)	3380 (st)
5 Tiefe Temp., fest	—	—	1585 (s)	3203 (1)	—	3369 (4)

Die übliche Deutung des Gasspektrums ist:

Symmetrische Deformationsschwingung (einfach, polarisiert, optisch aktiv)

$$\omega_a = 943 (3) \text{ und } 964 (4)$$

Aufspaltung infolge „Tunnel-Effekt“

Symmetrische Valenzschwingung (einfach, polarisiert, optisch aktiv)

$$\omega_e = 3334$$

Entartete Deformationsschwingung (zweifach, depolarisiert, optisch aktiv)

$$\omega_c = 1630$$

(Im Gas nur in ultraroter Absorption beobachtet)

¹⁾ Vgl. etwa: KAUFMANN, K., Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. 1928. S. 28. ²⁾ KAHOVEC, L. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 421. ³⁾ DADIEU, A. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Naturwiss. **18** (1930) 154.

Entartete Valenzschwingung (zweifach, depolarisiert, optisch aktiv)
 $\omega_d = 3219$ (?)

Die Tabelle zeigt nun, daß sich dieses Spektrum beim Übergang zur Lösung, zur homogenen Flüssigkeit, zum festen Zustand weitgehend verändert. Neben ω_e treten kräftige Trabanten auf, von denen ω_d polarisiert (!), ω_f depolarisiert ist; ihre Intensität nimmt mit zunehmender Verdichtung auf Kosten von ω_e zu, bis im festen Zustand ω_e verschwunden ist. — Die als kräftig RAMAN-aktiv zu erwartenden Frequenzen ω_a werden nur am Gaszustand beobachtet! Dafür treten die am Gas nicht beobachteten Linien ω_b und ω_c auf. Das sind so grundlegende Unterschiede, daß der Schluß auf durchgreifende Veränderung der Molekülverhältnisse bei Kondensation zwingend ist. Der Beweis, daß es sich um die Auswirkung zwischenmolekularer Kräfte handelt und speziell $\Delta\nu = 1580$ nicht zum Molekül NH_3 gehört, wäre lückenlos, wenn die Beobachtung von DADIEU und KOPPER¹⁾, daß auch im verflüssigten ND_3 eine durch die Substitution $H \rightarrow D$ nicht beeinflusste Linie bei 1588 existiert, einwandfrei bestätigt würde; die Genannten fanden ein RAMAN-Spektrum: $\Delta\nu = 1588$ (0?), 2341 (5), 2399 (5), 2500 (3). Die molekül-fremden Linien 1580 in verflüssigtem Ammoniak, 1610 in Hydrazin, 1580 in Cyanamid (KAHOVEC und KOHLRAUSCH, loc. cit.) würden dann einheitlich als „Assoziationslinien“ erklärt werden können; die Zuordnung zu einer bestimmten Schwingungsform muß allerdings der weiteren Forschung vorbehalten bleiben.

Inwieweit durch die Assoziation des Hydrazins auch die übrigen in seinem Spektrum auftretenden Frequenzen gestört und inwieweit infolgedessen unsere in den früheren Abschnitten gezogenen Schlüsse beeinträchtigt werden, können wir derzeit nicht übersehen.

Anhang.

1. Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$. Kahlbaumsches Hydrazinhydrat wurde mit $NaOH$ entwässert und unter sorgfältigstem Luftabschluß in Stickstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre direkt in das RAMAN-Rohr überdestilliert. Kp. 115.7° bzw. 114.9° (Lit. 113.5°). In Stickstoffatmosphäre: Pl. Nr. 2022, m. F., $t = 14$; Pl. 2023, o. F., Sp. 0'04, $t = 20$; in Wasserstoffatmosphäre: Pl. 2030, m. F., $t = 14$; 2031, o. F., $t = 9$. Auf den Aufnahmen m. F. war der Ugd s. bis m., bei o. F. stark. $n = 20$.

$\Delta\nu = 876$ (4b) (k, e); 1108 (5b) (k, i, f, e); 1620 (3) (e); 3181 (10b) (q, k, e); 3263 (7b) (q, k, i, e); 3332 (7b) (q, p, o, k, i, e).

¹⁾ DADIEU, A. und KOPPER, H., Anz. Akad. Wiss. Wien 1935, Nr. 16.

Nähere Angaben im Text und bei KAHOVEC und KOHLRAUSCH¹⁾. Vielleicht kommen zu den oben angegebenen gesicherten Linien noch sehr schwache bei $\Delta\nu=174, 583, 702$ hinzu.

2. Hydrazinhydrat $H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2O$, vgl. den Text.

$\Delta\nu=893$ (3b), 1107 (5b), 1617 (2); 3194 (7b), 3278 (10b), 3342 (8b).

Zu diesen gesicherten Linien kommen vielleicht noch die Linien $\Delta\nu=164$ (2), 581 (00), 704 (00) hinzu.

3. Hydrazin-dichlorhydrat $ClH \cdot H_2N \cdot NH_2 \cdot HCl$. Herstellung aus dem über das Sulfat gereinigten Kahlbaumschen Präparat; umkristallisiert aus Wasser-Alkohol. Zersetzungspunkt 202° (Lit. Fp. 198°). 1.8 g in 3.3 g Leitfähigkeitswasser gelöst, mit gereinigter Tierkohle 10 Minuten bei 75° geschüttelt und die Lösung durch Blauandfilter in das RAMAN-Rohr filtriert. Bisherige Beobachtungen: EDSALL, ANANTHAKRISHNAN, vgl. den Text. Pl. Nr. 2096, m. F., $t=28$; Pl. 2098, o. F., $t=18$.

$\Delta\nu=961$ ($1/2$) (k, e); 1032 (2) (k, e); 1102 ($1/2$ sb) (k, e); 1632 (0) (e); 3358 (5) (k); 3452 (6b) (q, p, k, e).

4. Methylhydrazin $H_3C \cdot HN \cdot NH_2$. Nitrosomethylharnstoff (aus Methylaminchlorhydrat, Kaliumcyanat, $NaNO_2$ und Schwefelsäure) wurde mittels Zinkstaub und verdünnter Essigsäure reduziert. Die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure eingedampft und noch 12 Stunden mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Danach wurde mit Natronlauge übersättigt, das Methylhydrazin mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat zur Entfernung von NH_3 und $H_3C \cdot NH_2$ 8 Stunden am Rückfluß gekocht. Nun wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, eingedampft und das umkristallisierte Sulfat mit konzentrierter Natronlauge versetzt. Das abdestillierte Methylhydrazin wurde nach mehrtägigem Stehen über festem Ätznatron noch zweimal destilliert. Substanz leicht gelblich. Kp.₇₃₅ 86° bis 88° (Lit. Kp.₇₄₅ 87°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2300, m. F., $t=20$; Ugd m. bis st., Sp m.; Pl. 2301, o. F., $t=27$, Ugd s.st., Sp st.; diffuse Streulinien. $n=42$.

$\Delta\nu=281$ (1) (\pm e); 322 (1) (e); 445 (2) (e); 819 (4) (k, e); 975 (1) (k, e); 1010 (1) (e); 1092 (3b) (k, e); 1188 (2) (k, e); 1209 (2) (k, e); 1415 (1?) (k); 1450 (4b) (k, e); 1616 (1b) (e); 1741 (00?) (e); 2778 (10) (q, p, k); 2865 (4 sb) (k, i, e); 2933 (12b) (q, k, e); 2965 (8) (q, k, e); 3177 (8) (q, k, e); 3245 (8 sb) (p, k, e); 3317 (6b) (q, p, o, k, e).

5. 1,1-Dimethylhydrazin $(H_3C)_2N \cdot NH_2$. Dimethyl-nitrosamin (aus Dimethylaminchlorhydrat und Na-Nitrit hergestellt) wurde mittels Zinkstaub und Essigsäure in wässriger Lösung reduziert. Die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wurde alkalisch gemacht und das Dimethylhydrazin mit Wasserdampf abdestilliert. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat wurde eingedampft und die Base aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge in Freiheit gesetzt. Zweimalige Destillation. Kp.₇₁₈ 60.2° bis 61.8° (Lit. Kp.₇₁₇ 62.5°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2197, m. F., $t=14$; Pl. 2198, m. F., $t=20$; Pl. 2199, o. F., $t=12$; Ugd ss., Sp m.; $n=47$.

$\Delta\nu=164$ (1) (e?); 289 (1) (e); 407 ($1/2$) (e); 441 (1) (e, c); 566 (00) (e?); 802 (5) (k, c, c); 949 ($1/2$) (e); 1002 (1) (k, e); 1050 (0) (k, e); 1143 (1) (k, e); 1208 (1) (k, e); 1242 ($1/2$) (k, e); 1300 (0) (k, e); 1395 (0) (k, e); 1450 (4 sb) (k, e); 1600 (0) (e); 2762

¹⁾ KAHOVEC, L. und KOHLRAUSCH, K. W. F., Anz. Akad. Wiss. Wien 1936, Nr. 16.

(8b) (*q, k*); 2812 (4) (*q, p, o, k*); 2852 (1) (*q, k, e*); 2947 (10) (*q, k, e*); 2982 (3b) (*q, k, e*); 3143 (4b) (*q, p, k*); 3336 (2b) (*q, k*).

Die beiden höchsten Frequenzen erscheinen wegen Überdeckung mit anderen Linien hinsichtlich der Zuordnung nicht ganz gesichert.

6. 1,2-Dimethyl-hydrazin $H_3C \cdot HN \cdot NH \cdot CH_3$. Diformylhydrazin (aus Hydrazinsulfat und *Na*-Formiat, ohne Abtrennung des entstandenen *Na*-Sulfats) wurde in wässriger Lösung portionsweise mit Dimethylsulfat und Natronlauge unter Turbinieren versetzt. Danach wurde stark eingedampft und nach dem Zufügen des zweifachen Volumens konzentrierter Salzsäure wieder eingedampft. Nun wurde mit Lauge übersättigt und das Dimethylhydrazin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und aus dem Hydrochlorid die freie Base durch Zersetzen mit Natronlauge gewonnen. Hierauf mehrmalige Destillation. $Kp_{.430}$ 77.5° bis 81.0° ; Lit. $Kp_{.753}$ 80° bis 81° . Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2349, m. F., $t = 20$; Pl. 2352, m. F., $t = 18$; Pl. 2353, o. F., $t = 12$; Pl. 2355, m. F., $t = 26$; *Ugd s.*, *Sp s.*, $n = 28$. Die Substanz streut auffallend schwach und diffus und absorbiert im Violett.

Ein zweites Mal wurde die Substanz zur Aufnahme bereitgestellt, indem das Hydrochlorid des Dimethylhydrazins durch Fällen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem *HCl* isoliert und dieses mit konzentriertem *KOH* zersetzt wurde. Dreimalige Destillation über *KOH*; zuletzt wurde im H_2 -Strom direkt ins RAMAN-Rohr destilliert und dieses abgeschmolzen. $Kp_{.730}$ 83° bis 86° ; wahrscheinlich Verunreinigung durch Methylhydrazin, daher Neuauftreten der Linie 3170 (4b) [im Methylhydrazin 3177 (8)]. Im übrigen besteht zwischen den Spektren des ersten und zweiten Präparates kein wesentlicher Unterschied, nur daß letztere stärker waren. Pl. Nr. 3261, m. F., $t = 20$; Pl. 3262, o. F., $t = 13$; Pl. 3263, m. F., $t = 13$; *Ugd m.*, *Sp st.*; $n = 57$. In allen Fällen ergaben sich verwaschene, bandenartige Linien, die auch für die Frequenzen unter 1600 cm^{-1} eine durchschnittliche Breite von 12 bis 17 cm^{-1} aufwiesen.

$\Delta\nu = 156$ (3b) ($\pm e$); 270 ($1/2$) ($\pm e$); 430 ($1/2$) (*e*); 476 (2) (*e, c*); 580 ($1/2$) (*e*); 810 (2b) (*k, e*); 925 (1b) (*e*); 1010 (1b) (*e*); 1025 (1b) (*e*); 1096 (3b) (*e*); 1123 (1b) (*k, e*); 1203 (2b) (*k, e*); 1405 (2b) (*k, e*); 1446 (4b) (*k, e*); 1473 (3b) (*k, e*); 1605 (0) (*e*); 2776 (8b) (*q, p, k*); 2840 (6b) (*k, i*); 2875 (7b) (*k, i, e*); 2940 (12b) (*q, o, k, i, e*); 2973 (2b) (*q, o, k, e*); [3170 (4b) (*q, k, e*)]; 3219 (5b) (*q, p, k, i, e*); 3319 (3b) (*q, p, o, k, e*).

7. Hydrazin-monocarbonsäure-äthylester $H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Nitro-urethan-ammonium (durch Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung von Nitrourethan, hergestellt aus Urethan, Äthylnitrat und Schwefelsäure) wurde durch Zufügen zu einem Gemisch von Zinkstaub und verdünnter Essigsäure reduziert. Nach dem Abfiltrieren vom Zinkstaub wurde mit Benzaldehyd geschüttelt, die sich ausscheidende Verbindung umkristallisiert und durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wieder in die Komponenten zerlegt. Nach der Entfernung des Benzaldehyds durch Ausschütteln mit Benzol wurde die wässrige Lösung zur Trockne eingedampft und das Hydrochlorid mit der berechneten Menge 50% iger Kalilauge versetzt und sofort mehrfach ausgeäthert. Ätherrückstand zweimal Vakuumdestilliert. $Kp_{.10}$ 95.5° (Lit. $Kp_{.9}$ 93°). Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2326, m. F., $t = 14$; Pl. 2327, m. F., $t = 20$; Pl. 2328, o. F., *Sp.* 0.04, $t = 22$. *Ugd s.* bis m., *Sp m.* bis st.; $n = 48$.

$\Delta\nu = 375$ (3) ($\pm e, c$); 503 (3) (k, f, e, c); 539 (2) (k, e); 582 (1?) (e); 793 (1) (e); 878 (3) (k, e); 945 (1) (k, e); 1010 (3b) (k, e); 1064 (2) (k, e); 1113 (3) (k, e); 1179 (1) (k, e); 1272 (2) (k, e); 1297 (1) (k, e); 1450 (5) (k, f, e); 1636 (1) (e); 1704 ± 11 (1) (e); 2932 (8) (q, k, e); 2976 (8b) (q, o, k, e); 3218 (1) (q, k, e); 3295 (2) (q, o, k, e); 3332 (2) (q, k).

8. Hydrazin-1,2-dicarbonensäure-diäthylester $H_5C_2O \cdot OC \cdot HN \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Darstellung aus Hydrazinhydrat und Chlorkohlensäure-äthylester. Zweimalige Vakuumdestillation (10 mm, 170° Luftbadtemperatur). Fp. 134° (Lit. 135°). Bisherige Beobachtung: Keine. Aufnahme in Festkörperapparatur¹⁾; $t = 24$.

$\Delta\nu = 605$ (3b), 694 (0), 853 (1), 1001 (3), 1100 (3), 1248 (0), 1456 (2), 1690 (1) (unvollständig).

9. Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot HN \cdot NH_2$. Das käufliche Präparat wurde dreimal im Vakuum destilliert. Kp.₁₂ 121.8° (Lit. Kp.₁₂ 120°). Das RAMAN-Rohr wurde evakuiert und abgeschmolzen. Bisherige Beobachtung: PAL-SEN GUPTA. Pl. Nr. 2126, m. F., $t = 12$; Pl. 2127, o. F., Sp. 0'04, $t = 12$, in diesem Fall starker *Ugd*; $n = 64$.

$\Delta\nu = 224$ (3b) (e, c); 272 (3b) (k, e, c); 441 (6) ($k, f, \pm e, c, + b$); 510 (1) (k, e); 567 (3b) (k, e); 615 (5) (k, e, c); 689 (2) (e); 755 (4) (k, e, c); 817 (6 sb) (k, e, c); 990 (12) (k, g, f, e); 1026 (8) (k, i, e); 1066 (1) (k, e); 1103 (0) (k, e); 1152 (5) (k, e); 1180 (3) (k, e); 1258 (4) (k, e); 1308 (4b) (k, e); 1496 (2) (k, f, e); 1595 (12b) (k, f, e); 1753 (0) ($e?$); 1829 (0) ($e?$); 3054 (8b) (p, o, k, i, e); 3190 (3) (q, k, e); 3250 (2) (q, k, e); 3331 (4b) (q, i, e); 3364 (3) (q, k).

PAL-SEN GUPTA (loc. cit.) finden nur 18 Streulinien (gegenüber 64 bei uns); überdies ist in einigen Fällen die Zuordnung unrichtig.

10. 1,1-Diphenyl-hydrazin $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \nearrow N \cdot NH_2$; Diphenylnitrosamin (aus Diphenylamin und Na-Nitrit in alkoholischer, salzsaurer Lösung), wurde in alkoholischer Suspension mittels Zinkstaub und Eisessig reduziert. Nach dem Abfiltrieren und Einengen des Filtrates wurde durch konzentrierte Salzsäure das Chlorhydrat des Diphenylhydrazins gefällt. Zur Trennung von Diphenylamin wurde das Chlorhydrat in verdünnter Salzsäure gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, die Base durch NaOH in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde zweimal im Vakuum destilliert. Kp.₁₂ 185° (Lit. Kp.₁₀ 172° bis 177°) Fp. 31° bis 33° (Lit. Fp. 34.5° ; 44°). Das zweite Mal wurde direkt in das RAMAN-Rohr destilliert und dieses evakuiert abgeschmolzen. Die Substanz ist schwach gelbstichig. Aufnahme o. F. wegen Gasentwicklung und rascher Verfärbung undurchführbar. Bisherige Beobachtungen: Keine. Pl. Nr. 2138, m. F., Sp. 0'06, $t = 8$; Pl. Nr. 2139, m. F., Sp. 0'04, $t = 8$; *Ugd* s. s., *Sp* neben *Hge* vermutlich durch Absorption geschwächt, sonst stark. $n = 46$.

$\Delta\nu = 223$ (3) (e, c); 241 (3) (e, c); 313 (3) ($\pm e, c$); 335 (2) (e); 349 (3) (e); 380 (2) (e, c); 410 (3) ($\pm e, c$); 462 (00) (e, c); 510 (2b) (e, c); 563 (2) (e, c); 611 (3) (e, c); 695 ($1/2$) (e); 715 (4) (c, c); 755 (2b) (e, c); 830 (2) (e); 992 (20b) (g, f, e); 1026 (6) (e); 1069 (2) (e); 1098 (3) (e); 1152 (5) (e); 1176 (6) (e); 1224 (1) (e); 1246 (5b) (e); 1289 (3) (e); 1309 (3) (e); 1389 (0) (e); 1449 ($1/2$) (e); 1490 (2) (e); 1592 (15 sb) (f, e); 3062 (2) (e); 3254 (00) ($e?$).

11. Azomethan $H_3C \cdot N : N \cdot CH_3$; vgl. den Text.

¹⁾ CONRAD-BILLROTH, H., KOHLRAUSCH, K. W. F. und REITZ, A. W., Z. Elektrochem. 43 (1937) 292.

Studien zum RAMAN-Effekt.

LXXVII. Assoziation von Benzolderivaten mit CO-Gruppe, insbesondere von Benzoylchloriden.

Von

L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch.

(158. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 37.)

Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von: Oxy-, Methoxy-, Methyl-, Chlor-benzaldehyd, Methoxy-benzoesäure-äthylester, Methoxy- und Nitrobenzoylchlorid, alle in *o*-, *m*-, *p*-Stellung; ferner von *o*-Oxybenzoylchlorid und *o*-Methoxybenzoesäure-methylester. In der Diskussion wird das Verhalten der *C*:*O*-Frequenz besprochen. Die Anomalien bei den Oxyderivaten des Benzaldehyds und den Oxy- und Aminoderivaten des Benzoesäureesters werden durch die Ausbildung von innermolekularen (bei den ortho-Derivaten) bzw. zwischenmolekularen (bei den meta- und para-Derivaten) *H*-Brücken („chelated compounds“, Scheerenbindung) gedeutet. Die besonders charakteristischen Anomalien in den Spektren des Benzoylchlorides und seiner Derivate (Substitution durch OCH_3 , CH_3 , Cl , Br , NO_2 , $CO \cdot Cl$ in *o*, *m*, *p*), die sowohl von der Natur als von der Stellung des Substituenten abhängen, werden darauf zurückgeführt, daß unter gewissen Umständen, die näher besprochen werden, die *H*-Atome des Benzolringes befähigt werden, solche zwischenmolekulare *H*-Brücken zu bilden und dadurch Assoziation zu bewerkstelligen.

In den Mitteilungen Nr. 31¹⁾, 34²⁾, 47³⁾, 48⁴⁾, 53⁵⁾ haben wir über die RAMAN-Spektren von kernsubstituierten Benzoesäure-äthylestern $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5$ und Benzoylchloriden $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$ berichtet. Die zum Teil unerwarteten Ergebnisse haben uns veranlaßt, das Beobachtungsmaterial zu erweitern, und wir haben, um vergleichbare Verhältnisse zur Diskussion bereitstellen zu können, ohne Rücksicht darauf, ob schon von anderer Seite Beobachtungen vorlagen oder nicht, die RAMAN-Spektren der folgenden Substanzen aufgenommen: Oxy-, Methoxy-, Methyl-, Chlor-benzaldehyd, alle in

¹⁾ Nr. 31: KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., S.-B. Akad. Wiss. Wien **142** (1933) 637. Mh. Chem. **63** (1933) 427. ²⁾ Nr. 34: KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., S.-B. Akad. Wiss. Wien **143** (1934) 288. Mh. Chem. **64** (1934) 374. ³⁾ Nr. 47: PONGRATZ, A. und SEKA, R., S.-B. Akad. Wiss. Wien **144** (1935) 439. Mh. Chem. **66** (1935) 307. ⁴⁾ Nr. 48: KOHLRAUSCH, K. W. F. und STOCKMAIR, W., S.-B. Akad. Wiss. Wien **144** (1935) 448. Mh. Chem. **66** (1935) 316. ⁵⁾ Nr. 53: KOHLRAUSCH, K. W. F., PONGRATZ, A. und STOCKMAIR, W., S.-B. Akad. Wiss. Wien **144** (1935) 678. Mh. Chem. **67** (1935) 104.

o-, *m*-, *p*-Stellung; ferner Methoxy-Benzoesäure-äthylester in *o*-, *m*-, *p*- sowie Methylester in *o*-Stellung; endlich *o*-Oxy-, *o*- und *m*-Methoxy-, *o*-, *m*-, *p*-Nitro-benzoylchlorid. Die Ergebnisse, die durchweg an der Substanz in homogenem Zustand gewonnen wurden, sind im Anhang zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Wir beschränken uns vorläufig auf die Diskussion des Verhaltens der Carbonylfrequenz, deren Werte in Tabelle 1 übersichtlich zusammengestellt sind. Als Bezugswerte sind in den Zeilen Nr. 1, 6, 15 die *CO*-Frequenzen für Benzaldehyd, Benzoesäureäthylester, Benzoylchlorid eingetragen. Die Zahlen in Klammern bedeuten die subjektiv geschätzte relative Intensität der *CO*-Linie.

Tabelle 1. *C*:*O*-Frequenzen.

<i>X</i>		ortho		meta		para	
I. Substituierte Benzaldehyde $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$							
1	<i>H</i>	—	—	1696 (15)	—	1696 (15)	—
2	<i>OH</i>	1642 (4)	1661 (6)	—	1679 (5)	—	1668 (7)
3	<i>OCH</i> ₃	—	1661 (1)	1684 (9)	1679 (4)	1697 (8)	—
4	<i>CH</i> ₃	—	—	1688 (8)	—	1694 (10)	—
5	<i>Cl</i>	—	—	1691 (7)	—	1693 (6)	—
II. Substituierte Benzoesäure-äthylester $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5$							
6	<i>H</i>	—	—	1715 (8)	—	1715 (8)	—
7	<i>NH</i> ₂	1681 (15)	—	—	1701 (4)	—	1690 (9)
8	<i>OH</i>	1670 (10)	—	—	1686 (9)	1719 (6)	1680 (14)
9	<i>OCH</i> ₃	1695 (3)	1723 (7)	—	—	1715 (10)	—
10	<i>CH</i> ₃	—	1715 (8)	—	—	1718 (8)	—
11	<i>Cl</i>	—	1719 (5)	—	—	1712 (4)	—
12	<i>Br</i>	—	1722 (6)	—	—	1718 (11)	—
13	<i>NO</i> ₂	—	1726 (8)	—	—	1719 (4)	—
14	<i>CO</i> · <i>OR</i>	—	1722 (6)	—	—	1718 (11)	—
III. Substituierte Benzoesäure-chloride $X \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$							
15	<i>H</i>	—	1727 (7)	1768 (11)	1727 (7)	1768 (11)	1727 (7)
16	<i>OH</i>	1678 (10)	1711 (6)	—	fehlt		fehlt
17	<i>OCH</i> ₃	—	1721 (3)	1776 (15)	1731 (1)	1759 (8)	1731 (10)
18	<i>CH</i> ₃	—	1725 (2)	1770 (12)	1719 (1/2)	1759 (10)	1733 (10)
19	<i>Cl</i>	—	1725 (1)	1779 (8)	—	1757 (8)	1732 (16)
20	<i>Br</i>	—	1725 (3)	1775 (10)	—	1750 (14)	1727 (8)
21	<i>NO</i> ₂	—	1750 (2)	1788 (2)	—	1749 (4)	—
22	<i>CO</i> · <i>Cl</i>	—	1736 (5)	1788 (5)	—	1760 (12)	—

Literaturnachweis: Nr. 6, 10: vgl. Mitt. 31; Nr. 1, 15: vgl. Mitt. 34; Nr. 7, 8, 11, 12, 13: vgl. Mitt. 48; Nr. 14: vgl. Mitt. 47; Nr. 18, 19, 20, 22: vgl. Mitt. 53; Nr. 2, 3, 4, 5, 9, 16, 17, 21: vgl. den Anhang.

2. Die *CO*-Frequenz in den substituierten Benzoesäure-äthylestern. (Tabelle 1, Feld II.)

Der Normalfall: Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Molekülen des Feldes II von Tabelle 1, mit deren Besprechung wir beginnen. Anomalien treten nur auf bei Substitution durch NH_2 (Zeile 7), OH (Zeile 8) und OCH_3 (Zeile 9, in ortho-Stellung). Betrachtet man die übrigen Fälle als normal, so ergibt sich im Mittel:

Nicht substituiert	Substituiert		
	ortho	meta	para
$\omega (C:O) = 1715$	1721	1717	1714

Ein deutlicher, die Fehlergrenzen mit Sicherheit übersteigender Einfluß der Natur von X auf den Wert der *CO*-Frequenz ist nicht zu bemerken. Allerdings ist es von anderen Erfahrungen her bekannt, daß die *CO*-Frequenz in der Carboxalkylgruppe gegen konstitutive Einflüsse relativ unempfindlich ist.

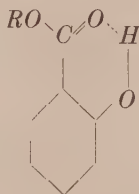
Die Anomalien.

a) $X = OCH_3$ in ortho-Stellung gibt Linienverdopplung (Zeile 9). Daß dies nicht etwa darauf zurückzuführen ist, daß die Methylierung der Oxygruppe nur zum Teil gelungen ist, glauben wir durch die Variation der Substanzdarstellung (Anhang Nr. 1) und durch die gleichlautende Erfahrung am Methylester (Anhang Nr. 4) ausgeschlossen zu haben; überdies spricht schon die Höhe des zweiten Frequenzwertes (1695), die mit dem *o*-Oxy-Wert (1670) gar nicht übereinstimmt, gegen diese Erklärung. Da wir eine andere Erklärung nicht finden, stellen wir diesen Fall als zunächst unverständlich beiseite.

b) $X = OH$ (Zeile 8): In ortho-Stellung tritt Verschiebung der *CO*-Frequenz von 1721 nach 1670, aber keine Verdopplung¹⁾ ein, in *m*- und *p*-Stellung Linienverdopplung. Über den Fall der Salicylderivate (Derivate der *o*-Oxy-benzoesäure) wurde in der letzten Zeit so viel geschrieben, daß hier eine kurze Zusammenfassung genügt. BARNES¹⁾ zeigt, daß in ultraroter Absorption die sonst starke *OH*-Bande bei 3450 fehlt. Aus dem Verschwinden der *OH*-Frequenz von ihrem gewohnten Platz, das entweder durch Inaktivität oder, viel

¹⁾ Diese Verschiebung wurde 1 Jahr später von R. B. BARNES, Rev. sci. Instrum. 7 (1936) 265, auch in ultraroter Absorption gefunden.

wahrscheinlicher, durch eine Frequenzerniedrigung [BARNES¹), BARNES BONNER und CONDON²), BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH³), BADGER und BAUER⁴)] bedingt ist, wurde geschlossen, daß sich eine innermolekulare *H*-Brücke ausbildet:



Ob⁵) man diese Brücke auf die Hypothese von SIDGWICK (coordinative Covalenz) zurückführt oder als Ein-Elektronen-Bindung (Scheerenbindung) auffaßt oder durch ein Resonanzphänomen erklärt, dies scheint uns solange von mehr sekundärer Bedeutung, solange nicht quantitative Folgerungen aus den einzelnen Auffassungen gezogen werden, an Hand derer man eine Entscheidung treffen kann. Das Wesentliche ist die Annahme von einer innermolekularen Ringbildung. Da weiter oben für den „Normalfall“ festgestellt wurde, daß die *CO*-Frequenz fast unempfindlich ist gegen Substitution am Kern, wird man folgern müssen, daß es diese *H*-Brücke ist, die zunächst im Fall des ortho-Derivates die beobachtete Frequenzerniedrigung verursacht.

Daß im meta- und para-Derivat neben der Normalfrequenz eine zweite beobachtbar ist, wird man kaum anders als durch Assoziation erklären können. Assoziation durch DEBYESche Dipolanlagerung ist nicht wahrscheinlich, da nicht einzusehen ist, warum eine solche nur bei Substitution durch *OH* (bzw. *NH*₂) eintreten sollte. In Analogie zu der für das ortho-Derivat allgemein angenommenen Erklärung der Anomalien wird man auch hier die zweite *C:O*-Linie mit vertiefter Frequenz in Zusammenhang bringen mit der Ausbildung von *H*-Brücken. Da wegen der räumlichen Entfernung zwischen *CO* und *OH* bei *m*- und *p*-Derivaten eine innermolekulare Ringbildung nicht in Frage kommt, muß man zwischenmolekulare *H*-Brücken und damit Assoziation annehmen.

¹) BARNES, R. B., loc. cit. ²) BARNES, R. B., BONNER, L. G. und CONDON, E. U., J. chem. Physics 4 (1936) 773. ³) BUSWELL, A. M., DEITZ, V. und RODEBUSH, W. H., J. chem. Physics 5 (1937) 84. ⁴) BADGER, R. M. und BAUER, S. H., J. chem. Physics 5 (1937) 369. ⁵) FREYMAN, M. und FREYMAN, R., Bull. Soc. chim. France 4 (1937) 944.

Mit dieser Auffassung stehen die Ergebnisse von kryoskopischen Beobachtungen in Übereinstimmung. v. AUWERS¹⁾ fand für das Molekulargewicht des Oxy-benzoesäuremethylesters ($M = 152$) (Lösung in Naphthalin):

	1% bis 10% ige Lösung	
für ortho-Stellung	$M = 141$	„ 158
„ meta-Stellung	$M = 160$	„ 250
„ para-Stellung	$M = 200$	„ 295.

Der ortho-Oxyester ist danach, unabhängig von der Konzentration, monomer, die meta- und para-Oxyester zeigen mit zunehmender Konzentration infolge zwischenmolekularer Assoziation zunehmendes Molekulargewicht; da in letzterem Falle schon bei einer Konzentration von 10 % das Molekulargewicht des dimeren Moleküles gefunden wurde, muß man vielleicht mit der Ausbildung ganzer Ketten durch Assoziation rechnen.

c) $X = NH_2$ (Zeile 7): in *o*-, *m*-, *p*-Stellung tritt nur eine einzige stark vertiefte Frequenz, aber keine Aufspaltung auf. Die Deutung stützt sich auf die beim Oxyderivat gemachten Erfahrungen. Die Ausbildung von innermolekularen *H*-Brücken ($C = O \dots H - N$) beim ortho-, von zwischenmolekularen *H*-Brücken beim meta- und para-Derivat bewirkt die Frequenzerniedrigung; ein Unterschied besteht nur darin, daß jetzt in den letzteren beiden Fällen keine nicht assoziierten *CO*-Gruppen vorkommen (es fehlt die „normale“ *C:O*-Frequenz). Entweder entstehen so lange Ketten, daß die freie *CO*-Gruppe am Ende der Kette nicht mehr spektral bemerkbar ist, oder, was wahrscheinlicher sein dürfte, es tritt Dimerisation mit *H*-Brücken an beiden vorkommenden *CO*-Gruppen ein.

3. Die *CO*-Frequenz in substituierten Benzaldehyden²⁾

(Tabelle 1, Feld I).

Der Normalfall. Das Beobachtungsmaterial ist nicht so umfangreich wie das in II und III, so daß die Aussagen weniger gesichert sind. Als „normal“ sehen wir das Verhalten in Zeile 5, 4 und zum Teil in Zeile 3 an. Dann ergibt sich im Mittel:

¹⁾ v. AUWERS, K., Z. physik. Chem. 18 (1895) 595.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Durch die Liebenswürdigkeit der Herren BONINO und MANZONI-ANSIDEI erhalten wir soeben Einsicht in die Korrekturbogen einer Folge von sechs kurzen Mitteilungen, die sich alle mit dem Problem der „Chelation“ von Benzolderivaten mit *CO*- und *OH*-Gruppen befassen. Eine Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist hier leider nicht mehr möglich.

Nicht substituiert:	Substituiert:		
	ortho	meta	para
$\omega(C:O) = 1696$	1688	1695	1683

Die Abweichungen überschreiten bereits die Meßgenauigkeit insofern, als auch nach den Einzelwerten beurteilt die CO -Werte für ortho- und para-Substitution unterhalb des Bezugswertes 1696 liegen. Dagegen ist ein deutlicher Einfluß der Natur des Substituenten nicht zu erkennen; allerdings sind in allen beobachteten Fällen die Substituenten gleichartig geladen.

Die Anomalien.

a) Die in Zeile 3 beim *o*- und *m*-Methoxy-Derivat auftretende Linienverdopplung stellen wir wieder als unverständlich zurück.

b) Gleicherweise wissen wir auch für den Ursprung der Linie 1642 in *o*-Oxy-benzaldehyd keine Erklärung. Die Deutung der Hauptwerte von Zeile 2 ist die gleiche wie für die Oxy- und Aminoderivate in Zeile 7 und 8. Aus Ultrarotmessungen ist bekannt, daß zunächst im ortho-Derivat der Normalwert der OH -Frequenz bzw. ihr erster¹⁾ und zweiter²⁾ Oberton nicht beobachtet ist. Daraus wird wieder auf innermolekulare Ringbildung mit Hilfe einer H -Brücke geschlossen. Analog wird man bei den *m*- und *p*-Derivaten zwischenmolekulare H -Brücken und Assoziation annehmen, die so wie beim Aminobenzoessäureester (siehe oben), mindestens bei der homogenen Substanz, alle CO -Gruppen erfaßt und daher das Auftreten der normalen CO -Frequenzen unterbindet. Bei starker Verdünnung ist es anders; während das ortho-Derivat selbst im Gaszustand keine ultrarote OH -Absorptionsbande zeigt (nach unveröffentlichten Beobachtungen von NAHERNIAK, vgl. M. FREYMANN und R. FREYMANN, loc. cit.), tritt diese bei verdünnten Lösungen der *m*- und *p*-Derivate wieder auf. In Übereinstimmung damit findet v. AUWERS (loc. cit.) für das Molekulargewicht (122) des Oxy-Benzaldehyds, gelöst in Naphthalin:

	1% bis 10% ige Lösung	
für ortho-Stellung	125	135
„ meta-Stellung	134	221
„ para-Stellung	149	320.

¹⁾ HILBERT, G. E., WULF, O. R., HENDRICKS, S. B. und LIDDEL, U., Nature **135** (1935) 147. J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1991, 2287. ERERRA, I. und MOLLET, P., J. Physique Radium **7** (1935) 281. ²⁾ FREYMANN, M. und FREYMANN, R., J. Physique Radium **7** (1936) 476, 506.

Das heißt wieder, daß das ortho-Derivat monomer bleibt, während das meta- und para-Derivat mit zunehmender Konzentration polymerisieren. BONINO und MANZONI¹⁾ beobachteten an alkoholischer (vermutlich möglichst konzentrierter) Lösung von *m*- bzw. *p*-Oxybenzaldehyd und erhielten auch unter diesen Bedingungen nur je eine CO-Frequenz mit den Werten 1686(5) bzw. 1678(5).

Erwähnt sei ferner, daß noch Beobachtungen unsererseits²⁾ für *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd vorliegen; sie wurden, weil nicht am homogenen Zustand, sondern an alkoholischer Lösung gewonnen, nicht in Tabelle 1 aufgenommen; es ergab sich

$\omega(C:O) = 1698(3)$ für meta-, $\omega(C:O) = 1708(1/2)$ für para-Stellung.

4. Die CO-Frequenz in substituierten Benzoylchloriden (Tab. I, Feld III).

Während wir uns bei der Deutung der an den Benzoesäureestern und Benzaldehyden gewonnenen Ergebnisse auf Erfahrungen, die mit anderen Methoden gewonnen wurden, und auf derzeit allgemein übliche Anschauungen stützen konnten, fehlen diese Erleichterungen im Falle der Benzoylchloride. Und gerade hier scheinen die Verhältnisse besonders verwickelt zu sein. Schon der Stammkörper, Benzoylchlorid selbst, zeigt Frequenzverdopplung, und die erste Schwierigkeit und Unsicherheit besteht, selbst wenn man von dem, nach aller früheren Erfahrung, als abnormal zu erwartenden Oxyderivat absieht, darin, sich zu entscheiden, was man als normal ansehen und was man als Abweichung behandeln soll.

Der Normalfall. Daß die Frequenzverdopplung im Benzoylchlorid nicht etwa auf eine Verunreinigung zurückzuführen ist, davon haben wir uns sorgfältig überzeugt (vgl. Mitteilung 34). Ferner sei erwähnt, daß von den Benzoylderivaten $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$ mit nur einer CO-Gruppe und mit



nur Benzoylchlorid diese Verdopplung zeigt. Von anderen Säurechloriden (abgesehen von Succinylchlorid mit zwei CO-Gruppen und überdies zwei tautomeren Molekülformen) sind es vor allem Zimtsäurechlorid $C_6H_5 \cdot HC:CH \cdot CO \cdot Cl$ [$\omega(C:O) = 1727(9), 1746(9)$] und Crotonsäurechlorid $H_3C \cdot HC:CH \cdot CO \cdot Cl$ [$\omega(C:O) = 1744(4), 1761(7)$], die mit Sicherheit zwei CO-Frequenzen liefern; bezeichnenderweise

¹⁾ BONINO, G. B. und MANZONI-ANSIDEL, R., Akad. Bologna IX/1, 1933/34.

²⁾ DADIEU, A., JELE, F. und KOHLRAUSCH, K. W. F., S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa) 140 (1931) 293. Mh. Chem. 58 (1931) 428.

beides Fälle, bei denen die $CO \cdot Cl$ -Gruppe so wie im Benzoylchlorid mit einer ungesättigten $HC:C$ -Bindung konjugiert ist. Acrylsäurechlorid $H_2C:CH \cdot CO \cdot Cl$ zeigt jedoch keine Verdopplung; vielleicht konnte die breite CO -Linie bisher nicht in die Komponenten aufgelöst werden.

Um eine Entscheidung treffen zu können, welche der beiden CO -Frequenzen in Benzoylchlorid abnormalen Wert hat, sind in Tabelle 2 einige Beispiele (durchweg eigene Beobachtungen) zusammengestellt, aus denen ersichtlich wird, wie sich „normalerweise“ die CO -Frequenz im Ester von der im Säurechlorid unterscheidet. Man sieht, daß zwar die Frequenzzunahme Δ (letzte Spalte) keineswegs konstant ist, daß aber, wenn nicht ganz besondere Verhältnisse (Zeile 12) vorliegen, Δ zwischen $+30$ und $+70 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Tabelle 2. CO -Frequenz in Säureäthylester und Säurechlorid.

	Säure	Formel	Ester $Y = OC_2H_5$	Chlorid $Y = Cl$	Zunahme Δ
1	Essigsäure	$H_3C \cdot CO \cdot Y$	1736 (2)	1798 (4)	62
2	Propionsäure	$H_3C_2 \cdot CO \cdot Y$	1731 (3)	1786 (3)	55
3	<i>n</i> -Buttersäure	$H_7C_3 \cdot CO \cdot Y$	1731 (3)	1791 (2)	60
4	<i>i</i> -Buttersäure	$H_7C_3 \cdot CO \cdot Y$	1729 (2)	1803 (1)	74
5	<i>n</i> -Valeriansäure	$H_9C_4 \cdot CO \cdot Y$	1731 (4)	1793 (3)	62
6	<i>i</i> -Valeriansäure	$H_9C_4 \cdot CO \cdot Y$	1731 (2)	1799 ($^{1/2}$)	68
7	<i>n</i> -Capronsäure	$H_{11}C_5 \cdot CO \cdot Y$	1734 (2)	1794 (2)	60
8	<i>i</i> -Capronsäure	$H_{11}C_5 \cdot CO \cdot Y$	1734 (2)	1792 (1)	58
9	Chloressigsäure	$ClH_2C \cdot CO \cdot Y$	1750 (2)	1806 (2)	56
10	Trichloressigsäure	$Cl_3C \cdot CO \cdot Y$	1767 (1)	1806 (2)	39
11	Chlorameisensäure	$Cl \cdot CO \cdot Y$	1772 (3)	1810 (4)	38
12	Oxalsäure	$Y \cdot OC \cdot CO \cdot Y$	1761 (9)	1772 (8)	11
13	Cyclopentan-carbonsäure	$C_5H_9 \cdot CO \cdot Y$	1726 (2)	1791 (3)	65
14	Cyclobutan-carbonsäure	$C_4H_7 \cdot CO \cdot Y$	1724 (5)	1789 (5)	65
15	Cyclopropan-carbonsäure	$C_3H_5 \cdot CO \cdot Y$	1719 (4)	1770 (4)	51
16	Acrylsäure	$C_2H_3 \cdot CO \cdot Y$	1718 (4)	1752 (10)	34

Daraus glauben wir ableiten zu dürfen, daß in den Zeilen 15 und 17 bis 22 von Tabelle 1 die jeweils höchste der vorkommenden Frequenzen zum „Normalwert“ gehört. Für diesen ergibt sich dann im Mittel:

Nicht substituiert	Substituiert		
	ortho	meta	para
$\omega (C:O) = 1768$	1775 1788	1756 1756	1769 für X^- 1757 für X^+

Wir hatten schon mehrfach Gelegenheit, darauf hinzuweisen, daß die CO -Gruppe der Säurechloride konstitutiv besonders empfindlich ist; darauf wird es wohl zurückzuführen sein, daß sich bei den substituierten Benzoylchloriden nicht nur die Stellung, sondern auch die Natur des Substituenten X auf den Wert der CO -Frequenz auswirkt. Die Unterschiede der oben angegebenen Mittelwerte sind im allgemeinen auch an den Einzelwerten der Tabelle 1 zu erkennen und liegen außerhalb der Fehlergrenzen. X^- bezieht sich auf die Zeilen 17, 18, 19, 20; X^+ auf die Zeilen 21, 22 dieser Tabelle.

Der Unterschied im Einfluß der Substituenten X^- und X^+ ist am stärksten in ortho- und para-Stellung und verschwindet in meta-Stellung. Dies würde gut übereinstimmen mit der Ladungsverteilung, die nach den jetzigen theoretischen Anschauungen¹⁾ durch einen geladenen Substituenten (von dessen Ladungsstärke die induzierten Absolutwerte noch abhängen) im Benzolring induziert wird und die ungefähr (die einzelnen Rechenergebnisse divergieren je nach den Annahmen) folgendermaßen aussieht:



(sehr stark, stark, mittel, schwach soll ein qualitatives Maß der Größe der induzierten \pm -Ladungsanhäufung sein).

Bezüglich des Vorzeichens der induzierten Ladung stimmt die Beeinflussung der CO -Frequenz nur zum Teil überein: Negative Substituenten (z. B. Chlor) erhöhen bekanntlich²⁾ die CO -Frequenz (vgl. Tabelle 2). Daher sollte man nach obigem Schema erwarten, daß eine in ortho-Stellung an I angesetzte CO -Gruppe wegen des

¹⁾ Vgl.: HÜCKEL, E., Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 163 und die dort angegebene Literatur.

²⁾ Vgl. etwa: KOHLRAUSCH, K. W. F. und PONGRATZ, A., Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 176. Vielleicht darf man die Erniedrigung, die die CO -Frequenz irgendeiner Gruppe $CO \cdot Y$ bekanntlich erfährt, wenn diese durch ein ungesättigtes System substituiert wird (wie in $H_2C : CH \cdot COY$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot Y$), auf den Umstand zurückführen, daß in diesem Fall am substituierenden C -Atom eine Verarmung an π -Elektronen, also ein Überschuß an $+$ -Ladung auftritt, so wie dies oben in I angedeutet ist.

negativ geladenen Ring-*C*-Atomes eine höhere Frequenz zeigt als bei ortho-Stellung in II; dies trifft zu, denn im ersten Fall erhält man (siehe oben) 1788, im zweiten 1775. Im selben Sinn sollte der Unterschied bei Ansetzen der CO-Gruppe in para-Stellung an I und II sein; dies trifft nicht zu, vielmehr ist es gerade umgekehrt: 1757 im ersten, 1769 im zweiten Fall.

Näher auf diese wahrscheinlich nicht so einfach zu behandelnden Verhältnisse einzugehen, ist nicht unsere Aufgabe; wir wollten nur darauf verweisen, daß die Frequenzänderung einer an ein Benzol-Monoderivat angesetzten hinreichend empfindlichen Testgruppe vielleicht ein gutes Hilfsmittel wäre, um theoretische Aussagen bezüglich der „induzierten Polarität“ zu prüfen; vielleicht ein durchsichtigeres Hilfsmittel als Substitutionsreaktionen.

Die Anomalien. Als anomal ist zu bezeichnen:

1. Das Auftreten einer zweiten Frequenz 1727 in Benzoesäurechlorid selbst.

2. Die analoge Verdopplung, die bei para-Substitution durch X^- , bei ortho-Substitution durch X^+ eintritt¹⁾, wobei die beiden Linien von nahezu gleicher Intensität sind.

3. Die nicht ganz gesicherte Verdopplung bei ortho-Substitution durch X^- , wobei die anomale Linie viel schwächer ist als die normale. Die schwächere Linie ist deshalb nicht ganz gesichert, weil sie im Mittel gerade um 51 cm^{-1} tiefer liegt als die Hauptlinie; nun beträgt die Frequenzdifferenz zwischen *Hge* und *Hgf* fast ebensoviel, nämlich 57 cm^{-1} . Daher kann man fast nur an der Intensität entscheiden, ob diese tiefere Frequenz zu einer von *Hge* oder zu einer von *Hgf* erregten Linie gehört.

4. Das Verhalten des Oxyderivates, das leider nur in ortho-Stellung aufgenommen werden konnte.

¹⁾ ortho-Phthalylchlorid (Zeile 22) weist noch eine dritte CO-Frequenz bei 1841 (2) auf. Wir vermuteten (Mitteilung 53), daß sie zur asymmetrischen Molekülform gehört; um dies zu prüfen, haben wir die symmetrische Form durch Erhitzen mit AlCl_3 umgelagert (Fp. 85, Lit. Fp. 89°) und in Wasserstoffatmosphäre im verschmolzenen RAMAN-Rohr bei 80° aufgenommen; dabei findet zwar eine Rückbildung zur symmetrischen Form statt, doch war die unsymmetrische relativ beträchtlich angereichert. Die symmetrische Form gab die CO-Frequenzen: 1736 (5), 1787 (5), 1844 (2); der obige Versuch dagegen: 1736 (3), 1791 (4), 1845 (3). Es hat also eine Intensitätsverschiebung zugunsten von 1845 stattgefunden, so daß die Zuordnung dieser Frequenz zur asymmetrischen Molekülform gerechtfertigt ist. Dieser Versuch soll wiederholt und verbessert werden.

5. Das Auftreten der schwachen Linien 1731 und 1719 in den meta-Derivaten (Zeile 17 und 18, Tabelle 1).

Wir wollen im folgenden versuchen, eine Deutung für diese Anomalien zu geben; doch müßten erst weitere Versuche (Lösungseinfluß, Dipolmomente, Molekulargewichtsbestimmungen u. a. m.) die Folgerungen unserer Auffassung bestätigen, bevor diese Deutung als mehr wie eine Arbeitshypothese gewertet werden kann.

Wir erklären das Faktum, daß neben der normalen $C:O$ -Frequenz um 1770 (Normallinie) unter gewissen Umständen noch eine zweite $C:O$ -Frequenz (Assoziationslinie) auftreten kann, durch die Annahme, daß neben der normalen monomolekularen Molekülform noch eine dimere Form entstehen kann. Eine gewisse Stütze für diese Annahme bilden die Ergebnisse einiger Versuche, die von Herrn Dr. O. BURKARD durchgeführt wurden und die Untersuchung des Einflusses von Lösungsmittel und Konzentration auf das Intensitätsverhältnis I_1 (Assoziationslinie)/ I_2 (Normallinie) zum Ziele hatten. Es ergab sich:

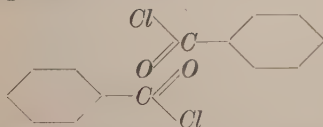
a) In Lösungen von Benzoylchlorid in Benzol bleibt innerhalb der Versuchsgenauigkeit das Verhältnis I_1/I_2 konstant im Konzentrationsbereich von 100 bis 12 %.

b) In Lösungen von *p*-Methoxy-benzoylchlorid in Benzol nimmt das Verhältnis I_1/I_2 im Konzentrationsbereich 100 bis 6 % von 1.03 bis 0.82 ungefähr linear mit der Konzentration ab.

c) In einer 25 %igen Lösung von *p*-Methoxy-benzoylchlorid in Chloroform beträgt I_1/I_2 1.59 statt 1.03 (homogene Substanz).

Ohne auf diese vorläufigen Ergebnisse im einzelnen einzugehen, folgern wir allein aus dem Umstand, daß Konzentration und Natur des Lösungsmittels Einfluß auf das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 nehmen kann, daß die betreffenden beiden Linien nicht zum gleichen Molekül gehören können; eine zweite Molekülform kann aber kaum anders als durch Assoziation entstehen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich dabei um eine gewöhnliche Dipolanlagerung handeln kann, etwa von der Art:



An etwas Derartiges können wir nicht recht glauben, da uns dann die Stärke und Art der Wirkung, die Stellung und Ladungsvorzeichen

des Substituenten auf das Zustandekommen der Assoziation (Auftreten der tieferen $C:O$ -Frequenz) haben, nicht verständlich ist.

Wir glauben vielmehr, daß es wieder zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken sind, die die Assoziation zweier Moleküle vermitteln. Durch den stark positiven Substituenten $\overset{+}{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \bar{O} \\ \searrow \bar{Cl} \end{smallmatrix}$ und seine Induktionswirkung auf den C -Ring werden Wasserstoffatome des Benzols gewissermaßen „sauer“ gemacht und befähigt, eine ähnliche Rolle zu spielen wie die H -Atome der Oxy- bzw. Aminogruppe. In diesem Zusammenhang verweisen wir darauf, daß im RAMAN-Spektrum des Benzoylchlorides (leider die einzige Substanz unter allen in Tabelle 1, Feld III angeführten Fällen, bei der eine einwandfreie Aufnahme o. F. und damit die Sicherung der $\nu(CH)$ -Frequenzen möglich war) die für ein nicht alkyliertes Benzolderivat unerwarteten Linien mit $\Delta\nu = 2610(3b)$, $2649(2b)$ auftreten¹⁾.

Die Beantwortung der nächsten Frage, welches H -Atom des Ringes es ist, das im Benzoylchlorid H -Brücken bilden kann, ist nicht ohne weiteres möglich. Man könnte geneigt sein, das H -Atom in para-Stellung auszuschließen, da seine Entfernung durch Substitution die Assoziation nicht völlig unterbindet. Jedoch werden durch den Eintritt des zweiten Substituenten die Verhältnisse vermutlich so stark geändert, daß diese Begründung nicht beweiskräftig ist. Es ist eine Annahme, wenn wir, im Zusammenhang mit dem Umstand, daß positive Substituenten X^+ (z. B. $CO \cdot OCl$) im allgemeinen „nach meta dirigieren“, das meta-ständige H -Atom als das zur Brückenbildung befähigte ansehen. Das wäre also jenes H -Atom, das nach der oben in I skizzierten Ladungsverteilung an einem C -Atom mit positivem Ladungsüberschuß sitzt. Mit Rücksicht auf die anscheinend große Beständigkeit des durch Assoziation entstandenen Gebildes (vgl. die oben erwähnten Lösungsversuche) nehmen wir weiter an, daß beide $CO \cdot Cl$ -Gruppen der beiden assoziierten Moleküle an der Assoziation beteiligt sind; daß also nebeneinander monomere Moleküle mit normaler CO -Gruppe und dimere Moleküle mit je zwei anomalen CO -Gruppen bestehen. Wir versuchen, ob unter diesen Annahmen die oben zusammengestellten charakteristischen Anomalien erklärbar werden.

¹⁾ Im nicht substituierten Benzol wird bei Überexposition manchmal eine schwache Linie bei 2618 beobachtet.

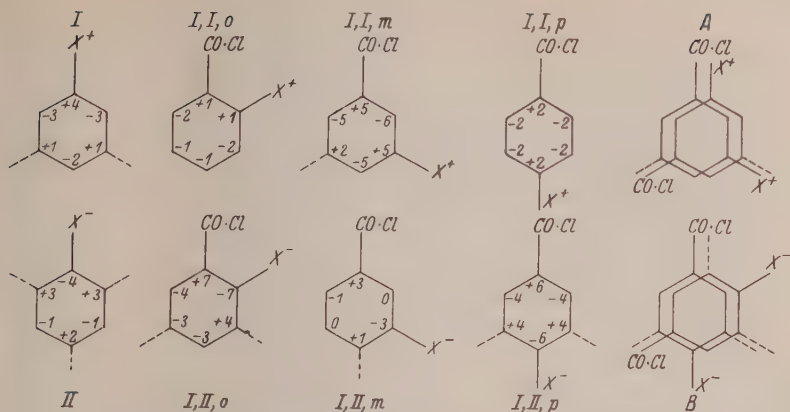


Fig. 1. Induzierte Ladungsverteilung bei einem Substituenten X^+ bzw. X^- (I und II); und Superposition dieser Ladungen bei zwei Substituenten ¹⁾.

In Fig. 1 sind unter I und II nochmals die induzierten Ladungsverteilungen für positive Substituenten $X^+(CO \cdot Cl, NO_2)$ und negative Substituenten $X^-(OCH_3, CH_3, Cl, Br)$ eingezeichnet; nur wurden statt der allgemeinen Bezeichnungen s.st., st., m., s. für die Größe des Ladungsüberschusses die Zahlen 4, 3, 2, 1 eingesetzt. Unter I, I, o bis I, II, p ist das Ergebnis einer einfachen additiven Superposition dieser Zahlen eingetragen, das in grober Näherung zu erwarten ist, wenn entweder zwei gleich bezeichnete (obere Zeile) oder zwei ungleich bezeichnete Substituenten gleicher Ladungsstärke am Kern sitzen und, ohne sich sonst gegenseitig zu beeinflussen, Ladungen nach Schema I bzw. II induzieren; dabei soll jetzt einer der beiden Substituenten stets die Gruppe $CO \cdot Cl$ sein. Die so entstehenden sechs Figuren geben ein ungefähres Bild über die Ladungsverteilung, die in einem mit X^+ (obere Zeile) bzw. X^- (untere Zeile) in o-, m-, p-Stellung substituierten Benzoylchlorid entsteht. — Jene Stellen, wo H-Atome an positiv geladenen C-Atomen sitzen, sind durch Strichelung hervorgehoben.

Nun denke man sich jede dieser sechs Figuren nochmals auf durchsichtiges Papier gezeichnet und versuche für jede derselben, ob man durch gegenseitiges Verdrehen eine solche relative Stellung findet, daß

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Es wurde ein Vorzeichenfehler in Fig. 1 übersehen. In I, II, o soll die relative Ladung in p-Stellung zu X^- nicht -3 , sondern $+3$ sein.

1. jede $CO\cdot Cl$ -Gruppe über eine gestrichelte Linie („saures“ H -Atom, Brückenbildung!) zu liegen kommt und daß

2. nicht etwa gleichgeladene Substituenten, die sich abstoßen würden, dabei zur Deckung kommen. Als Beispiele für diesen Vorgang sind rechts außen zwei Fälle A und B skizziert. Sind beide Bedingungen erfüllbar, dann soll Assoziation eintreten. Es ergibt sich:

a) Benzoylchlorid selbst hat zwei Möglichkeiten zur Erfüllung obiger Bedingungen.

b) Parasubstituiertes Benzoylchlorid hat bei negativem Substituenten zwei Möglichkeiten (B in Fig. 1), bei positivem dagegen keine; im ersteren Fall tritt Assoziation ein, und zwar wegen Zunahme des „sauren Charakters“ der H -Atome (vgl. I, II, p , mit I) vielleicht häufiger als in Benzoylchlorid selbst (vgl. das zugehörige Intensitätsverhältnis I_1/I_2 in Tabelle 1), im zweiten Falle fehlt sie.

c) Metasubstituiertes Benzoylchlorid hat mit positivem Substituenten keine (A in Fig. 1), bei negativem nur eine Möglichkeit zur Erfüllung der Bedingungen; im ersteren Fall tritt keine, im zweiten (Anomalie 5?) nur schwache Assoziation ein.

d) Orthosubstituiertes Benzoylchlorid hat mit positivem Substituenten keine, mit negativem wieder zwei Möglichkeiten zur Assoziation.

Die aus Fig. 1 abgelesenen Folgerungen a , b , c stimmen mit dem Experiment überein; Folgerung d dagegen stimmt nicht; denn nach dem Experiment ist die Assoziation in ortho-Stellung für X^- deutlich schwächer, für X^+ deutlich stärker als in para-Stellung.

Man kann nun einwenden, daß unsere „Erklärung“ für einen charakteristischen und nicht unwesentlichen Teil des experimentellen Befundes versagt; dies ist zuzugeben. Andererseits haben wir die Folgerungen aus unseren Grundannahmen in bewußt primitiver Weise gezogen und auf die Verwendung von Zusatzeffekten, durch die man vermutlich bessere Übereinstimmung erreichen könnte, verzichtet, um die Sache nicht undurchsichtig zu machen.

Wir möchten vorläufig unsere Arbeitshypothese trotz ihrer nicht zu leugnenden Mängel beibehalten. Die Annahme, daß gewisse H -Atome des Benzolkernes bei Substitution zur Bildung von H -Brücken befähigt werden, gestattet es auch, die Anomalie 4, das ist das Auftreten von zwei anomalen $C:O$ -Frequenzen in ortho-Oxybenzoylchlorid einigermaßen zu verstehen, da in diesem Fall sowohl

innermolekulare ($O-H \dots O$) als zwischenmolekulare ($C-H \dots O$) Brücken möglich sind; zu den ersteren dürfte die tiefere und stärkere Frequenz gehören.

Anhang.

Methoxy-benzoesäure-äthylester $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Bisherige Beobachtung an *o*, *m*, *p*: THOMPSON¹⁾.

1. In ortho-Stellung: Herstellung das eine Mal (STOCKMAIR) aus Salicylsäureäthylester, Methyljodid und KOH (Kp.₁₀ 129·8° bis 131·0°; Kp.₇₆₀ 258·5° bis 260·9°; Lit. 261·5°), das andere Mal aus *o*-Methoxybenzoylchlorid und abs. Alkohol (Kp.₁₂ 141·0°). Beide Präparate gaben im wesentlichen dasselbe Spektrum. Pl. Nr. 1798, m. F., $t=12$; Pl. 2261, m. F., $t=12$; Pl. 2262, o. F., $t=9$, im letzteren Fall sehr starker *Ugd*; $n=60$.

$\Delta\nu=161$ (3) (*e*); 330 (4b) (*k, g, f, \pm e, c*); 383 (2) ($\pm e, c$); 450 (1) ($\pm e, c$); 517 (2) (*e, c*); 550 (2) (*e*); 580 (3) (*e, c*); 653 (4) (*e, c*); 697 ($1/2$) (*e*); 768 (5) (*e, c*); 786 (6) (*k, e*); 850 (4) (*k, e*); 874 (2) (*e*); 1019 (3) (*e*); 1048 (8) (*k, e*); 1163 (7) (*k, i, f, e*); 1174 (4) (*e*); 1246 (12b) (*k, f, e*); 1300 (1) (*e*); 1362 ($1/2$) (*e*); 1450 (5b) (*f, e*); 1490 (5) (*k, e*); 1596 (12) (*k, f, e*); 1695 (3) (*e*); 1723 \pm 7 (7b) (*e*); 2837 (0) (*k*); 2936 (3) (*q, p, e*); 2976 (2) (*p, e*); 3077 (7) (*q, p, o, k, e*).

2. In meta-Stellung. Herstellung durch W. STOCKMAIR aus *m*-Oxybenzoesäureäthylester, alkoholischem KOH und Methyljodid; zweimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₇ 162·0° bis 162·2°; Kp.₇₆₀ 258·5° bis 260·7° (Lit. 260° bis 261°). Aufnahme o. F. wegen zu starken Untergrundes unmöglich. Pl. Nr. 1790, m. F., Sp. 0·06, $t=15$, *Ugd* st., *Sp* s.st.; $n=30$.

$\Delta\nu=184$ (6b) ($\pm e$); 326 (4b) ($\pm e$); 387 ($1/2$) (*e*); 450 (4) (*e*); 566 (3b) (*e*); 664 (6) (*e*); 763 (5) (*e*); 800 (6b) (*e*); 862 (6) (*e*); 992 (15) (*f, e*); 1039 (2) (*e*); 1099 (4b) (*e*); 1175 (4) (*e*); 1224 (3) (*e?*); 1278 (10b) (*e*); 1318 (7) (*e*); 1366 (4) (*e*); 1392 (3) (*e?*); 1452 (8b) (*e*); 1600 (10b) (*e*); 1715 \pm 8 $1/2$ (10) (*f, e*); 2837 ($1/2$) (*e*); 2874 (3) (*e?*); 2925 (3) (*e*); 2972 (3) (*e*); 3080 (3) (*e*).

3. In para-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck; Kp.₉ 135·4° bis 135·8°; Kp.₇₆₀ 264·8° bis 267·2° (Lit. 269° bis 270°). Pl. Nr. 1813, m. F., Sp. 0·06, $t=12$, *Ugd* s., *Sp* s.st.; Pl. Nr. 1826, o. F., Sp. 0·04, $t=8$, *Ugd* s.st., *Sp* m., im blauen Teil wenig brauchbar; $n=46$.

$\Delta\nu=142$ (2) (*e*); 219 (2) (*e*); 316 (2b) (*e*); 605 (1) (*e*); 634 (5) (*k, e, c*); 693 ($1/2$) (*e*); 800 (4b) (*k, e, c*); 854 (8) (*k, e, c*); 1011 ($1/2$ b) (*e*); 1106 (4) (*k, e*); 1166 (10) (*k, e*); 1253 (10) (*k, e*); 1274 (10) (*k, e*); 1290 (3) (*e*); 1360 (2) (*k, e*); 1386 ($1/2$) (*e*); 1413 (0) (*e*); 1449 (3b) (*k, e*); 1507 (3) (*e?*); 1578 (3) (*k, e*); 1606 (15) (*k, f, e*); 1707 \pm 12 $1/2$ (12) (*f, e*); 2839 (1) (*k*); 2931 ($1/2$) (*k, e*); 2981 ($1/2$) (*e*); 3078 (2) (*k, e*).

Methoxy-benzoesäure-methylester $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OCH_3$.

4. In ortho-Stellung. Herstellung aus *Na*-Salicylat und Dimethylsulfat in alkoholischer Lösung. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung dreimal mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird der Äther abdestilliert und der Rück-

¹⁾ THOMPSON, D. D., J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 816.

stand zweimal im Vakuum destilliert. Kp_{12} 129.0° bis 129.4° ; Kp_{760} 247.7° bis 248.3° (Lit. 245°). Gibt mit $FeCl_3$ in alkoholischer Lösung keine Färbung. Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 2110, m. F., $t = 12$; Pl. 2111, o. F., $t = 8$, im letzteren Fall starker Ugd ; $n = 56$.

$\Delta\nu = 355$ (3) ($\pm e, c$); 384 (0) (e); 450 ($1/2$) (e, c); 520 (1) (e, c); 555 ($1/2$) (e); 578 (2) (k, e, c); 656 (2) (k, c); 703 (0) (k, e); 780 (7) (k, i, e, c); 826 (3) (k, e); 957 (2) (e); 1045 (6) (k, e); 1162 (3) (k, e); 1180 (1) (k, e); 1250 (8b) (k, e); 1302 (1) (k, e); 1450 (2) (k, e); 1488 (3) (k, e); 1578 (1) (k, e); 1596 (8) (k, f, e); 1699 (2) (e); 1718 ± 8 (5) (e); 2806 (2) (q, p, k); 2953 (6) (q, p, k, e); 3006 (1) (q, k); 3080 (7b) (q, p, o, k, e).

Oxybenzaldehyd $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$.

5. In ortho-Stellung (Salicylaldehyd) (Fraenkel-Landau); zweimalige Vakuumdestillation. Kp_{12} 79.6° bis 80.4° ; Kp_{760} 194.8° bis 195.6° (Lit. 196°). Das evakuierte RAMAN-Rohr wurde abgeschmolzen. Verfärbung während der Belichtung; Aufnahme o. F. unmöglich. Bisherige Beobachtung: VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM¹). Gibt ein außerordentlich starkes Streuspektrum, so daß Aufnahmezeit und Spaltbreite verringert werden mußten, um normale Linienbreiten und Auflösung zu erzielen. Pl. Nr. 2131, m. F., Sp. 0'06, $t = 12$; Pl. 2144, m. F., Sp. 0'06, $t = 5$; Pl. 2145, m. F., Sp. 0'03, $t = 5$; Ugd keiner, Sp sehr stark, $n = 45$.

$\Delta\nu = 149$ (5b) ($\pm e, c$); 213 ($1/2$) (e, c); 265 (3) ($\pm e, c$); 298 (1) ($\pm e$); 408 (2) ($f, \pm e, c$); 449 (5) ($f, \pm e, c$); 561 (4) ($f, \pm e, c$); 663 (1) (e); 764 (7) (f, e, c); 885 (0) (e); 1024 (5) (g, f, e); 1112 (1) (e); 1147 (4) (e); 1223 (7) (e); 1275 (1) (e); 1320 (5) (e); 1386 (1) (e); 1456 (7) (f, e); 1575 (4) (f, e); 1616 (3) (e); 1642 (4) (e); $1661 \pm 5 1/2$ (6) (e); 3068 (0) (e).

VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM geben nur 13 der stärkeren Linien an.

6. In meta-Stellung (Fraenkel-Landau). Dreimalige Sublimation im Hochvakuum (0.01 mm Hg , 120° Luftbadtemperatur). Fp 105.5° (Lit. 104°). Die Substanz wurde einmal in der Festkörperapparatur aufgenommen, das andere Mal im geschmolzenen Zustand, wobei 20% Naphthalin zur Herabsetzung des Schmelzpunktes zugemischt wurden. Obwohl die Aufnahme auf Pl. 2218, mit gefiltertem Licht und bei nur 90° in H_2 -Atmosphäre erfolgte, verfärbte sich die ockerfarbige Substanz doch rasch und wurde schließlich tief rotbraun. Das im folgenden gegebene RAMAN-Spektrum, das aus den beiden Aufnahmen abgeleitet wurde, ist bezüglich des tiefen Frequenzbereiches unvollständig.

$\Delta\nu = 218$ (0), 405 (0), 462 (0), 518 (2), 762 (3), 991 (6), 1141 (2), 1207 (0), 1274 (4), 1600 (5 sb, doppelt), $1679 \pm 9 1/2$ (5b).

BONINO und MANZONI²) fanden (in alkoholischer Lösung): 471 (1), 525 (1), 877 (1), 991 (4), 1147 (1), 1193 ($1/2$), 1275 (4), 1593 (5), 1611 (5), 1686 (5).

7. In para-Stellung (Fraenkel-Landau). Dreimalige Sublimation im Hochvakuum (0.03 mm Hg , 110° bis 120° Luftbadtemperatur). In H_2 -Atmosphäre im verschmolzenen RAMAN-Rohr. Fp 117° bis 118.5° (Lit. 116°). Rasche Verfärbung bei Belichtung der im geschmolzenen Zustand aufgenommenen Substanz. Bis-

¹) VENKATESWARAN, S. und BHAGAVANTAM, S., Proc. Roy. Soc. London (A) **128** (1930) 252. ²) BONINO, G. B. und MANZONI-ANSIDEI, R., Akad. Bologna IX/1, 1933/34.

herige Beobachtung: BONINO und MANZONI¹⁾ (an gelöster Substanz). Pl. Nr. 2164, m. F., $\theta = 120^\circ$, $t = 12$; *Ugd* s., *Sp* m., $n = 25$.

$\Delta\nu = 209$ (0) (e); 332 ($1/2$) (e); 405 (1 b) (e); 441 (0) (e); 505 (00) (e); 598 (2) (e); 637 (3) (e); 710 (0) (e); 807 (00) (e); 830 (1) (e); 857 (4) (e); 940 (00) (e); 1010 (00) (e); 1153 (9) (f, e); 1208 (4 b) (e); 1279 (3) (e); 1338 (0) (e); 1390 (2) (e); 1440 (3) (e); 1573 (8) (f, e); 1596 (12 b) (f, e); 1668 ± 9 (7 b) (e).

Die Hauptlinien 637 (1), 828 (1), 853 (2), 1022 (2), 1154 (4), 1211 (1), 1461 (0), 1586 (4), 1601 (6), 1678 (5) werden auch von BONINO und MANZONI angegeben. Auch im festen Zustand gibt die außerordentlich stark streuende Substanz das gleiche Spektrum.

Methoxybenzaldehyd $H_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$.

8. In ortho-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation im Wasservakuum (Luftbadtemperatur 150°). Kp.₇₆₀ 238.1° bis 240.3° (Lit. 238°); Fp. 37.5° bis 38.5° (Lit. 38°). RAMAN-Rohr evakuiert und abgeschmolzen. Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 2142, m. F., $t = 5$, $\theta = 40^\circ$; *Ugd* m., *Sp* st., $n = 31$.

$\Delta\nu = 124$ (1) (e); 195 (1) (e); 270 ($1/2$ b) (e); 402 (3 b) (f, e, c); 478 (2) (e); 580 (3) (f, e, c); 646 (1) (e); 719 ($1/2$) (e); 782 (3) (e, c); 830 (1) (e); 1018 ($1/2$) (e); 1039 (4) (e); 1067 (3) (e); 1158 (5) (e); 1186 (5) (e); 1238 (8) (e); 1288 (0) (e); 1394 (3 b) (e); 1458 (1) (e); 1483 (4) (e); 1597 (8) (f, e); 1661 (1) (e); 1684 ± 7 ($1/2$) (9) (e); 3074 (0) (e).

9. In meta-Stellung. *m*-Oxybenzaldehyd (Fraenkel-Landau) wurde in gewohnter Weise mit Dimethylsulfat in alkoholischer Lösung methyliert. Zweimalige Vakuumdestillation. Kp._g 104.4° bis 105.0° , Kp.₇₆₀ 232 bis 233° (Lit. 230°). Bisherige Beobachtung: keine. Pl. Nr. 2196, m. F., $t = 5$; Pl. Nr. 2204, o. F., Sp. 0.04 , $t = 5$; *Ugd* bei o. F. stark, violetter Spektralteil durch Absorption geschwächt; $n = 41$.

$\Delta\nu = 132$ (2) ($\pm e, c$); 165 (1) (e?); 224 (0) (e?); 376 (1) (e, c); 445 (2 b) (e, c); 553 (2 b) (f, e, c); 645 (2) (e); 733 (2) (e, c); 766 (1) (e); 880 (0) (e?); 922 (0) (e?); 993 (8) (k, e); 1030 ($1/2$) (e); 1145 (2) (k, e); 1188 (3) (k, e); 1260 (5) (k, e); 1323 (3) (k, e); 1384 ($1/2$) (e); 1453 (2) (k, e); 1594 (7 b) (k, e); 1679 (4) (e); 1697 + 6 (8) (e); 2774 (1) (k); 3024 (2) (k?); 3063 (3) (k, e); 3086 (2) (k?).

Das Vorhandensein der Frequenzen 3024 und 3086 wurde nur aus Intensitätsunterschieden der zugehörigen Streulinien 21681 und 21619 bei Aufnahme m. F. und o. F. erschlossen, ist also wenig gesichert.

10. In para-Stellung (Anisaldehyd) (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₂ 122.4° , Kp.₇₆₀ 245.8° bis 247.8° (Lit. 248°). Das RAMAN-Rohr wird evakuiert und abgeschmolzen; Aufnahme o. F. wegen zu starken Untergrundes nicht durchgeführt. Bisherige Beobachtung: VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM (loc. cit). Pl. Nr. 2133, m. F., $t = 10$; Pl. 2143, m. F., $t = 5$; *Ugd* s., *Sp* sst., $n = 42$.

$\Delta\nu = 191$ (3 b) ($\pm e, c$); 275 (2 b) ($\pm e$); 332 (1) ($\pm e$); 369 (2) ($\pm e$); 384 (1) (e, c); 508 (1) ($\pm e, c$); 599 (3) ($\pm e, c$); 638 (4) ($\pm e, c$); 712 (2) (e); 761 (2) (e, c); 837 (4) (e, c); 854 (3) (e); 944 (0) (e); 1011 (1 b) (e); 1157 (10) (f, e); 1211 (5) (e); 1258 (3) (e); 1318 (3 b) (e); 1387 ($1/2$) (e); 1424 (3) (e); 1460 (0) (e); 1506 (00) (e); 1576 (6) (e); 1598 (12) (f, e); 1684 ± 15 ($1/2$) (8 b) (e); 3072 (0) (e).

¹⁾ BONINO, G. B. und MANZONI-ANSIDEI, R., Akad. Bologna IX/1, 1933/34.

Bei VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM fehlen die RAMAN-Frequenzen unter 600, bezüglich der übrigen stärkeren Frequenzen stimmen wir überein: wir finden im Gebiet 600 bis 1700 um fünf Linien mehr, dafür fehlen uns die *CH*-Frequenzen der Methylgruppe, für die VENKATESWARAN und BHAGAVANTAM die Werte 2924 (5), 2984 (4), 3024 (2) angeben.

Methoxy-benzoylchlorid $H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$; bisherige Beobachtung an *o*, *m*, *p*: THOMPSON und NORRIS¹⁾. An *p*: KOHLRAUSCH, PONGRATZ und STOCKMAIR²⁾ und später THATTE und JOGLEKAR³⁾, deren Ergebnisse aber ganz unvollständig sind.

11. In ortho-Stellung. Herstellung aus *o*-Methoxybenzoesäure (Fraenkel-Landau) und Thionylchlorid. Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.₈ 128°8' bis 129°0' (Lit. Kp.₁₁ 128°). Das evakuierte RAMAN-Rohr wird abgeschmolzen. Bei Belichtung o. F. Verfärbung, Trübung und überstarker *Ugd* im blau-rot. Pl. Nr. 2190, m. F., $t=12$; Pl. 2191, o. F., Sp. 0'04, $t=6$ (im Blau unbrauchbar); $n=70$.

$\Delta\nu = 141$ (6) ($\pm e$?); 177 (2) ($\pm e, c$); 249 (3) (e, c); 320 (5b) ($k, \pm e, c$); 377 (3) ($\pm e, c$); 426 (1) (e); 449 (10) ($k, \pm e, c$); 531 (4) (k, e, c); 574 (6) ($k, f, \pm e, c$); 651 (6b) ($k, \pm e, c$); 744 (2) (k, c); 773 (4) (k, i, f, e, c); 850 (3) (k, e, c); 1049 (10) (k, g, f, e); 1128 (5) (k, c); 1165 (15) (k, c); 1188 (12) (k, i, c); 1256 (12) (k, c); 1282 (3) (e); 1305 (2) (k, c); 1430 (0) (e); 1481 (12) (k, g, f, e); 1573 (12) (k, c); 1599 (12) (k, c); 1721 (3) (e ?); 1776 ± 10 (15b) (f, e); 2947 (00) (e); 3082 (2) (e).

Die Übereinstimmung mit den Angaben von THOMPSON und NORRIS ist sehr gut, abgesehen davon, daß unser Spektrum überexponiert ist und wir um die Linien 177 (2), 320 (5), 1305 (2), 1430 (0) mehr fanden. Im *CH*-Gebiet geben jene Beobachter noch 2841 (0) an.

12. In meta-Stellung. Herstellung: *m*-Oxybenzoesäure (Fraenkel-Landau) wurde, wie üblich, mit Dimethylsulfat methyliert, der Ester verseift und die *m*-Methoxybenzoesäure aus H_2O umkristallisiert und mit Thionylchlorid chloriert. Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₁ 123°; Kp.₇₆₀ 242°7' bis 244°1' (Lit. Kp.₇₃₃ 242° bis 243°). Das RAMAN-Rohr wurde evakuiert und abgeschmolzen. Pl. Nr. 2201, m. F., $t=9$, *Ugd* s., *Sp* sst.; Pl. 2202, o. F., $t=5$, *Ugd* sst., *Sp* sst., $n=54$.

$\Delta\nu = 149$ (7b) ($\pm e, c$); 250 (2) (e); 325 (1) (e); 364 ($1/2$) (e); 411 (2) (k, e); 450 (2) (k, c, c); 501 (3) (k, i, e, c); 560 (2) (e); 662 (5) (k, i, f, e, c); 771 (0) (k, c); 788 (0) (k, c); 992 (9) (k, f, e); 1037 (0) (k, c); 1151 (3) (k, f, e); 1188 (3) (k, c); 1258 (8) (k, c); 1286 (0) (k, c); 1318 (3) (k, c); 1341 (3) (k, c); 1441 (1) (k, c); 1588 (8b) (k, c); 1731 (1) (e); 1759 ± 8 (8b) (e); 2837 (1) (g, k, e); 2939 (0) (e); 3078 (5b) (k, e).

Abgesehen davon, daß wir auf unseren, trotz Verkürzung der Expositionszeit überexponierten Platten um die schwachen Linien 788 (0), 1037 (0), 1441 (1) mehr und die „*C*·*C*-Frequenz“ (wieder wegen Überexposition) 1588 nicht aufgespalten (1587, 1602) finden, stimmen unsere Ergebnisse mit denen von THOMPSON und NORRIS sehr gut überein, mit einer Ausnahme: sie geben 1771 (8), wir 1759 (8b) an. Der Unterschied liegt außerhalb der Meßfehler. Unser Wert ist durch die

¹⁾ THOMPSON, D. D. und NORRIS, J. F., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1953. ²⁾ KOHLRAUSCH, K. W. F., PONGRATZ, A. und STOCKMAIR, W., Wiener Ber. (IIb) **144** (1935) 678. Mh. Chem. **67** (1935) 104. ³⁾ THATTE, V. N. und JOGLEKAR, M. S., Philos. Mag. **23** (1937) 1067.

Ablesung an zwei Platten und durch Nachkontrolle aller numerischen Rechnungen gesichert.

13. In para-Stellung. Der Vollständigkeit wegen führen wir das seinerzeit (Mitteilung 53⁷) erhaltene Spektrum hier nochmals an:

$\lambda\nu = 148$ (6), 232 (3), 286 (5), 403 (4), 448 (4), 463 (3), 499 (1), 607 (8), 646 (5), 729 (3), 778 (7), 873 (3), 1002 (3), 1022 ($1\frac{1}{2}$), 1059 ($1\frac{1}{2}$), 1104 (3), 1160 (15b), 1211 (8), 1262 (5), 1316 (5b), 1422 (2), 1460 (2), 1501 (2), 1570 (8), 1596 (20), 1731 (10), 1764 (10).

Wieder herrscht, abgesehen von Kleinigkeiten, gute Übereinstimmung mit den Angaben der amerikanischen Autoren, denen es überdies gelang, im CH-Gebiet die Frequenzen 2844 (2), 2938 (0), 3083 (3b) zu messen.

Oxybenzoylchlorid $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$.

14. In ortho-Stellung (Salicylsäurechlorid). Herstellung durch Einwirkung von eiskühlem Thionylchlorid auf Natriumsalicylat. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum vertrieben und durch weiteres Erhitzen im Vakuum das Säurechlorid aus der Reaktionsmasse abdestilliert. Reinigung durch zweimalige Destillation im Hochvakuum. Kp.₁ 56° (Lit. Kp.₁ 59°). Aufbewahrung im Vakuum. Bisherige Beobachtung: Keine. Pl. Nr. 2214, m. F., $t=8$; Pl. 2215, o. F., Sp. 0'04, $t=7$; Ugd m., Sp sst., $n=59$.

$\lambda\nu = 150$ (8b) ($\pm e, c$); 205 (7) ($\pm e, c$); 246 (3) ($\pm e, c$); 301 (2) ($\pm e, c$); 418 (3) ($\pm e, c$); 510 (12b) ($k, i, \pm e, c$); 578 (6) ($k, i, \pm e, c$); 670 (6b) ($k, i, \pm e$); 806 (7) ($k, i, f, \pm e, c$); 1033 (6) (k, e); 1114 (3) (k, e); 1153 (6) (k, e); 1196 (1) (e); 1213 (4) (k, e); 1240 (6) (k, e); 1325 (12) (k, i, e); 1362 (1) (e); 1459 (10) (k, f, e); 1570 (7) (k, f, e); 1678 ± 8 (10) (f, e); 1711 ± 8 (6) (e); 3073 (1) (e).

Toluylaldehyd $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$. Bisherige Beobachtung an o, m, p: BONINO und MANZONI (loc. cit.); unsere Ergebnisse stimmen mit denen der italienischen Autoren im wesentlichen überein.

15. In ortho-Stellung (Fraenkel-Landau). Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₂ 78'6° bis 80'2°; Kp.₇₆₀ 198'6° bis 199'6° (Lit. Kp. 195°). Pl. Nr. 2292, m. F., $t=5$; Pl. 2293, o. F., $t=2$, wegen Gelbfärbung und Trübung abgebrochen. Ugd m., Sp sst., $n=48$.

$\lambda\nu = 173$ (0) (e, c); 253 (2) (e, c); 372 (0) (e); 414 (1) (e, c); 467 ($1\frac{1}{2}$) (e, c); 536 (1) (e, c); 558 (3) (e, c); 631 (2) (e); 734 (2) (e, c); 779 (3) (e, c); 829 (0) (e); 1047 (6) (k, g, f, e); 1158 (3) (k, i, f, e); 1188 (3) (k, e); 1208 (5b) (k, e); 1298 ($1\frac{1}{2}$) (e); 1380 (2) (k, e); 1486 (1) (k, e); 1572 (3) (k, e); 1598 (8) (k, e); 1688 $\pm 8\frac{1}{2}$ (8b) (e); 2863 (1?) (k, e); 2925 (1) (k, e); 3049 (4) (k); 3066 (2) (k, i, e).

16. In meta-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₀ 82°, Kp. 198'5° bis 200'5° (Lit. Kp. 195°). Vor Sauerstoff geschützt aufbewahrt. Pl. Nr. 2271, m. F., $t=5$; Pl. 2272, o. F., Sp. 0'04, $t=2$, wegen Verfärbung nach gelb abgebrochen. Ugd s. bis m., Sp st., $n=48$.

$\lambda\nu = 127$ (3) ($+e$); 196 (2) ($\pm e, c$); 220 (2) (e); 244 ($1\frac{1}{2}$) (e); 309 ($1\frac{1}{2}$) (e); 341 (1) (e, c); 406 ($1\frac{1}{2}$) ($\pm e$); 444 (2) ($\pm e, c$); 516 (3) (e, c); 560 ($1\frac{1}{2}$) (e); 588 (0) (e); 636 (2) (e, c); 654 (1) (e); 736 (3) (e, c); 772 (2) (e, c); 841 (3) (e, c); 992 (6) (e); 1043 (1) (e); 1162 (4) (f, e); 1207 (3) (k, e); 1242 (6) (k, e); 1292 (0) (e); 1382 (2) (k, e); 1581 (4) (e); 1602 (10) (k, g, e); 1694 ± 9 (10b) (e); 2927 (1) (k, e); 3058 (2) (k, i).

17. In para-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation im Vakuum. Kp_{-9} 78.4° bis 79.6° ; Kp_{-760} 203.5° bis 204.0° (Lit. $Kp.$ 198° bis 200°). Vor Luft geschützt aufbewahrt. Pl. 2273, m. F., $t = 5$; Pl. 2274, m. F., Sp. 0.03, $t = 3$. Bei Aufnahme o. F. sofortige Verfärbung. Ugd s., Sp st., $n = 34$.

$\Delta\nu = 188$ (2) ($\pm e, c$); 210 (2) (e); 304 (2) ($\pm e$); 347 ($1/2$) (e, c); 406 (3) ($\pm e, c$); 470 (0) (e); 593 (0) (e); 632 (4) (e, c); 700 ($1/2$) (e); 750 (2) (e, c); 840 (4) (f, e, c); 996 (1) (e); 1044 (1) (e); 1161 (8) (g, f, e); 1203 (8) (e); 1301 (2) (e); 1376 (2) (e); 1405 (2) (e); 1505 (2) (f, e); 1601 (15) (f, e); 1689 $\pm 17 1/2$ (10b) (e); 2921 ($1/2$) (e).

Die Linie 1689 fanden BONINO und MANZONI doppelt. Wir konnten trotz Verengung des Spaltes auf 0.03 und Reduktion der Expositionszeit auf 3 Stunden, also trotz Verringerung der Linienintensität von 10 auf 3 keine Aufspaltung beobachten.

Chlorbenzaldehyd $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$. Beobachtungen an o, m, p von BONINO und MANZONI in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

18. In ortho-Stellung (Fraenkel-Landau). Dreimalige Vakuumdestillation. Kp_{-16} 96.0° bis 96.6° ; Kp_{-760} 209.7° bis 211.7° (Lit. $Kp.$ 213° bis 214° ; Kp_{-748} 208°). Pl. Nr. 2287 und 2289, m. F., $t = 5$; Ugd s.s., Sp st.; Aufnahme o. F. wegen Gelbfärbung und Trübung unmöglich. $n = 31$.

$\Delta\nu = 155$ (4b) ($\pm e, c$); 198 (1) (e); 242 ($1/2$) (e); 290 (2) ($\pm e$); 413 (3) (e, c); 478 (3) (e, c); 626 (3) (e, c); 713 (1b) (e); 757 ($1/2$) (e); 820 (2) (e, c); 1029 (6) (e); 1113 (3) (e); 1156 (2) (e); 1193 (4) (e); 1262 (2) (e); 1286 ($1/2$) (e); 1387 (1) (e); 1440 (0) (e); 1467 (00) (e); 1586 (8) (f, e); 1644 (00) (e); 1691 $\pm 9 1/2$ (7) (e); 3073 (0) (e).

19. In meta-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation. Kp_{-16} 98.6° bis 100.2° (Lit. Kp_{-760} 213° bis 214°). Pl. Nr. 2288, m. F., $t = 5$; Ugd s., Sp st., $n = 27$; Aufnahme o. F. wegen Verfärbung unmöglich.

$\Delta\nu = 127$ (1) (e); 183 (2b) ($\pm e, c$); 206 (1) (e, c); 238 (00) (e); 298 ($1/2$) (e); 406 (2b) (e, c); 442 (2) (e, c); 508 ($1/2$) (e); 576 (0) (e); 643 (1) (e); 684 ($1/2$) (e); 721 ($1/2$) (e); 996 (5) (e); 1023 (0) (e); 1065 (1) (e); 1090 ($1/2$) (e); 1162 ($1/2$) (e); 1191 (5) (e); 1544 (00?) (e); 1588 (6) (e); 1693 $\pm 6 1/2$ (6) (f, e); 3071 (00) (e).

20. In para-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation (10 mm, 125° bis 130° Luftbadtemperatur). Nach der zweiten Destillation in Wasserstoffatmosphäre in das RAMAN-Rohr geschmolzen und dieses abgeschmolzen. $Fp.$ 48° (Lit. 47°); Kp_{-760} 214.5° bis 216.5° (Lit. 213° bis 214°). Aufnahme o. F. wegen Verfärbung unmöglich. Pl. Nr. 2356, m. F., $t = 5$, $\theta = 53^\circ$; Ugd m., Sp st., $n = 20$.

$\Delta\nu = 180$ (1) (e); 243 (0) (e); 304 (2) (e); 350 (1) (e); 538 ($1/2$) (e); 622 (2) (e); 695 (1) (e); 770 (0) (e); 832 (2) (e); 925 (0) (e); 1088 (4) (f, e); 1161 (3) (e); 1200 (3) (e); 1406 (0) (e); 1478 (0) (e); 1586 (8b) (f, e); 1697 ± 7 (6) (f, e).

Nitrobenzoylchlorid $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot Cl$. Beobachtungen an o, m, p (letzteres in Aceton gelöst) bei THOMPSON und NORRIS (loc. cit.). Mit ihren Ergebnissen stimmen in bezug auf o und m die unsrigen in der Hauptsache überein, nur daß wir in o deutlich zwei CO -Frequenzen finden; in bezug auf p sind unsere am geschmolzenen Zustand gewonnenen Ergebnisse vollständiger und in den Frequenzwerten etwas verschieden.

21. In ortho-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation; Kp_{-9} 148° bis 149° (Lit. Kp_{-9} 148°). Die Substanz ist hellgelb und verfärbt

sich schon bei Belichtung m. F. nach dunkelgelb; die Intensitäten der niederen Frequenzen sind dadurch herabgedrückt. Pl. Nr. 2270, m. F., $t=13$; *Ugd* ss., *Sp* st., $n=35$.

$\Delta\nu=165$ (3) (e, c); 283 (0) (e); 352 (0) (e, c); 400 ($1/2$) (e, c); 466 (3b) (e, c); 545 (2) (e, c); 640 (3) (e, c); 753 (1) (e, c); 791 ($1/2$) (e, c); 847 (3) (e, c); 998 ($1/2$) (e); 1035 (5) (e); 1075 (1) (e); 1140 (2) (e); 1164 (3) (e); 1198 (5) (e); 1346 (15b) (f, e); 1441 (1) (e); 1477 (1) (e); 1532 (3) (e); 1572 (5) (e); 1603 (2) (e); 1750 ± 5 ($1/2$) (2) (e); 1788 ± 8 (2) (e); 3082 (1) (e).

22. In meta-Stellung (Fraenkel-Landau). Dreimalige Destillation im Vakuum. Kp.₁₀ 149.4° bis 150.0° (Lit. Kp.₁₈ 154° bis 155°); Fp. 37° (Lit. 35° ; 33° bis 34°). Zuletzt wurde in das RAMAN-Rohr destilliert und dieses evakuiert abgeschmolzen. Die Substanz ist kräftig gelb, so daß wieder die Intensität des Spektralbereiches neben *Hgc* durch Absorption geschwächt wird. Pl. Nr. 2359, m. F., $t=8$, *Ugd* s. bis m., *Sp* st.; $n=25$.

$\Delta\nu=189$ (1) (e, c); 310 (0) (e); 436 (0) (e, c); 512 ($1/2$) (e, c); 648 (2) (e); 699 ($1/2$) (e); 733 ($1/2$) (e); 845 (1) (e); 932 (1) (e); 998 (5) (e); 1098 (2) (e); 1198 (5) (e); 1348 (12) (f, e); 1385 ($1/2$) (e); 1434 (1) (e); 1476 (0) (e); 1535 (4) (e); 1579 (4) (e); 1614 (3) (e); 1749 ± 7 (4) (e); 3092 (00) (e).

23. In para-Stellung (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation im Hochvakuum (0.02 mm, 105° bis 110° Luftbadtemperatur). Fp. 74° (Lit. 75°). In H_2 -Atmosphäre im RAMAN-Rohr eingeschmolzen. Die tiefgelbe Substanz absorbiert den blauen Bereich bis etwa 1050 cm^{-1} (gegen rot) neben *Hgc*; Frequenzen, die um weniger als 1050 cm^{-1} verschoben sind, können daher nur von *Hgc* erregt beobachtet werden. Drei Aufnahmen alle m. F. und bei $\theta=80^\circ$ bis 88° C. Pl. Nr. 2283, $t=14$; Pl. 2297, $t=15$ (fünfmaliger Substanzwechsel); Pl. 2364, $t=8$ (zweimaliger Wechsel); *Ugd* s., *Sp* m., $n=15$.

$\Delta\nu=239$ (4) (c); 396 (2) (c); 453 (4) (c); 523 (2) (c); 554 (2) (c); 623 (5) (c); 752 (1) (c); 838 (1?) (c); 1095 (1) (e); 1175 (0) (e); 1349 (4) (e); 1375 (00) (e); 1539 ($1/2$) (e); 1594 (5) (e); 1752 ± 9 ($1/2$) ($1/2$) (e); 3079 (00) (e).

Der Aufbau der *Bi—Cd*-, *Sn—Zn*-, *Sn—Cd*- und *Al—Si*-Eutektika.

Von

M. Straumanis und N. Brakšs.

(Mit 22 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 9. 37.)

Der Aufbau weiterer vier binärer Eutektika (*Bi—Cd*, *Sn—Zn*, *Sn—Cd* und *Al—Si*) wurde untersucht. Es konnte dabei festgestellt werden, daß ebenso, wie beim *Zn—Cd*, die Komponenten sich in den ersten drei Fällen in parallelen, einkristallinen Schichten, wenn auch verbogen und deformiert ausscheiden. Zuweilen teilen sie sich in stabartige Gebilde auf. Eine größere Zahl von Schichten schließt sich zu eutektischen Fasern oder Schichtkörpern zusammen.

Das Wachstum der kristallinen Schichten erfolgt stets in einer einfachen kristallographischen Richtung. Es sind das beim *Zn* [1020], beim *Cd* [1110], beim *Bi* [0001], beim *Sn* [001] und beim *Al* [001].

Durch die Analyse der Äquatorschichtlinien mit einem Röntgengoniometer konnten die Lagen der kristallinen Schichten beider Komponenten des Eutektikums zueinander, die sich als streng gesetzmäßig erwiesen, bestimmt werden. Es sind im System *Bi—Cd*: $[0001]_{Bi} \parallel [1120]_{Cd}$ und $(1010)_{Bi} \perp (0001)_{Cd}$; im System *Sn—Zn*: $[001]_{Sn} \parallel [1010]_{Zn}$ und $(100)_{Sn} \perp (0001)_{Zn}$, wobei die *Zn*-Schichten sich in Stellungen von 90° zueinander befinden können; im System *Sn—Cd*: $[001]_{Sn} \parallel [1120]_{Cd}$ und $(100)_{Sn} \perp (0001)_{Cd}$; im System *Al—Si* scheidet sich das *Al* nach [100] schwach gerichtet aus, das *Si* dagegen feinkristallin und gänzlich unorientiert.

Vorstellungen über den Vorgang der eutektischen Kristallisation und das Zustandekommen des eutektischen Gefüges werden zuletzt gegeben.

Einleitung.

In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, daß im Falle des *Zn—Cd*-Eutektikums die *Zn* und *Cd* Schichten langgestreckte „eutektische Fasern“ bilden¹⁾. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß jede Faser aus einer großen Anzahl dieser Schichten besteht, die dabei einkristallin sind, wenn auch verbogen und deformiert, und sich zueinander in einer ganz bestimmten kristallographischen Orientierung befinden. Die Stellung der *Zn*- und *Cd*-Schichten in der eutektischen Faser läßt sich am besten durch die Fig. 1 veranschaulichen.

¹⁾ STRAUMANIS, M. und BRAKŠS, N., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 117 bis 131.

Es war jetzt von Bedeutung festzustellen, ob dieser gesetzmäßige Aufbau des Eutektikums einen Sonderfall darstellt, oder ob das eine allgemeine Eigenschaft der eutektischen Systeme ist. Demgemäß wurde der Aufbau weiterer vier Eutektika (*Bi—Cd*, *Sn—Zn*, *Sn—Cd* und *Al—Si*) eingehend untersucht.

Durchführung der Versuche.

Die Methodik der Untersuchung unterschied sich nicht wesentlich von der schon früher beschriebenen. Es wurden zuerst die eutektischen faserigen Konglomerate durch gerichtete Abkühlung hergestellt: entweder durch sehr langsame Kristallisation im Kristallofen, oder durch schnelle Abkühlung von einer Spitze aus nach der Methode von OBRIMOW und SCHUBNIKOW¹⁾. Aus den Proben wurden dann Stäbchen, möglichst aus einer Faser in der ganzen Längsrichtung bestehend, ausgesägt, die Stäbchen auf den nötigen Durchmesser abgeätzt und dann mikroskopisch und röntgenographisch auf ihre weitere Verwendbarkeit untersucht. Diejenigen Proben, bei denen die eutektischen Schichten parallel der Achse des Präparates verliefen und die deutlich ausgeprägte Schichtliniendiagramme lieferten, wurden dann weiter im WEISSENBERG-SEEMANN-Röntgen-goniometer, zwecks Feststellung der gegenseitigen Orientierung der kristallinen Schichten, untersucht.

Man stößt hierbei auf ziemlich große Schwierigkeiten. Erstens erfordert das schon erwähnte Aussuchen der besten Präparate recht viel Mühe; zweitens müssen die entsprechenden Ätzmittel angepaßt werden, denn gewöhnlich lieferte ein Ätzmittel nur die Interferenzen der einen Komponente, und drittens fallen einzelne Interferenzen der Komponenten sehr oft zusammen.

Das *Bi—Cd*-Eutektikum.

Nach STOFFEL besteht das *Bi—Cd*-Eutektikum aus 61% *Bi* und 39% *Cd* mit einem Schmelzpunkt von 146° C²⁾. Die in diesem Verhältnis eingewogenen reinen Metalle („Kahlbaum“) wurden in ein

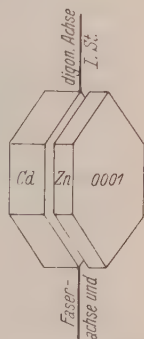


Fig. 1. Die gegenseitige Stellung der einkristallinen *Cd*- und *Zn*-Schichten in der eutektischen Faser.

¹⁾ OBRIMOW, J. W. und SCHUBNIKOW, I. W., Z. Physik **25** (1924) 31. Auch: SCHUBNIKOW, A. W., Wie wachsen Kristalle? Leningrad 1935. S. 48 (russisch).

²⁾ STOFFEL, A., Z. anorg. allg. Chem. **53** (1907) 149.

evakuiertes Rohr aus Duranglas eingeschmolzen, zum Schmelzen gebracht, durch Schütteln gehörig durchgemischt und dann durch einen Ofen, der eine Temperatur von $220 \pm 5^\circ$ in der heißesten Zone

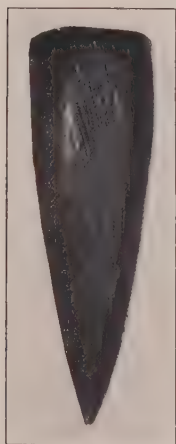


Fig. 2. Langsam erstarrtes $Bi-Cd$ -Eutektikum. 3fach.

besaß, mit einer Geschwindigkeit von etwa 18 cm/St gleichmäßig durchgelassen. Das mit heißer HCl (oder HNO_3) abgeätzte Präparat besaß einen deutlich ausgeprägten, auch mit unbewaffnetem Auge sichtbaren schichtartigen Aufbau (Fig. 2). Mit dem $Zn-Cd$ -Eutektikum verglichen, ist hier ein Unterschied vorhanden: während bei diesem der ganze Querschnitt aus sehr vielen, fast rundlichen Fasern besteht, von denen jede eine eutektische Struktur besitzt, stellt beim $Bi-Cd$ das ganze Stück gewissermaßen eine einzige eutektische Faser dar, oder richtiger, es besitzt eine Lamellarstruktur, wobei die Achsen der Lamellen zueinander fast parallel verlaufen und einen kleinen Winkel mit der Abkühlungsrichtung bilden. Die meistens gleichorientierten Schichtkörper (Lamellen) erstrecken sich fast über den ganzen Querschnitt

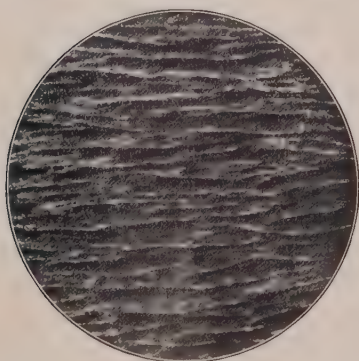


Fig. 3. Querschnitt von Fig. 2. 20fach.

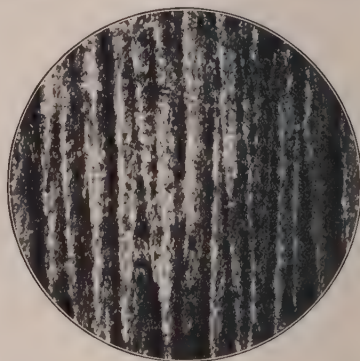


Fig. 4. Längsschnitt von Fig. 2. 20fach.

des Stückes, wie das in der Fig. 3 und im Längsschnitt in der Fig. 4 zu sehen ist. Weiter bestehen, ganz ebenso, wie beim $Zn-Cd$ die Fasern, so auch beim $Bi-Cd$ die Schichtkörper aus einzelnen eutektischen Schichten, die nur bei starker Vergrößerung aufgelöst werden

können. Fig. 5 zeigt einen Querschnitt, Fig. 6 einen Längsschnitt durch einen solchen Körper. Die eutektischen *Bi*- und *Cd*-Schichten verlaufen somit durch die ganze Lamelle zueinander und zum Wärme-
fluß parallel, wobei sie sich auch in Stäbe, nach den Punkten im Quer-



Fig. 5. Querschnitt durch einen Schichtkörper. 900fach.

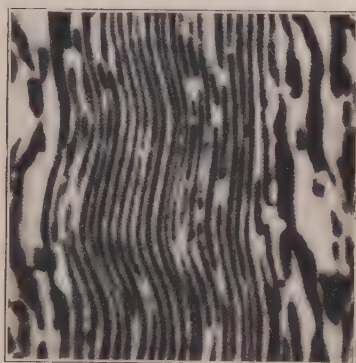


Fig. 6. Längsschnitt durch einen Schichtkörper. 900fach.

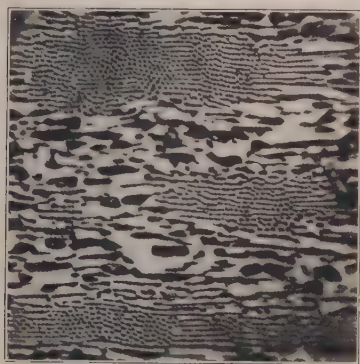


Fig. 7. Schichten- und stabförmiges *Bi—Cd*-Eutektikum. Querschnitt. 500fach.

schnitt zu urteilen (Fig. 7), aufteilen können, wie das auch TAMMANN und MORITZ beschreiben¹⁾. Die Orientierung der Stäbe entspricht dabei der ursprünglichen Orientierung der Schichten. Die auf der Fig. 3 sichtbaren Grenzen der Lamellen werden durch das abwech-

¹⁾ TAMMANN, G. und MORITZ, G., Z. anorg. allg. Chem. 214 (1933) 419.

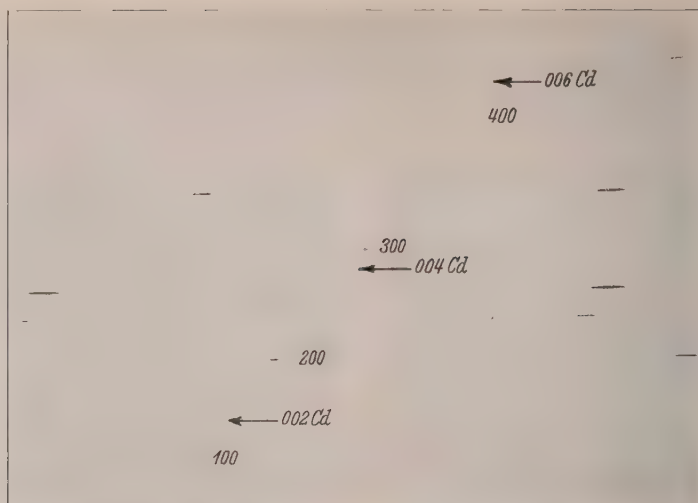


Fig. 8. Ausschnitt aus der WEISSENBURG-Aufnahme. Durchmesser des $Cd-Bi$ -Präparates: 0,3 mm. Cu -Strahlung; Belichtung: 24 Stunden.

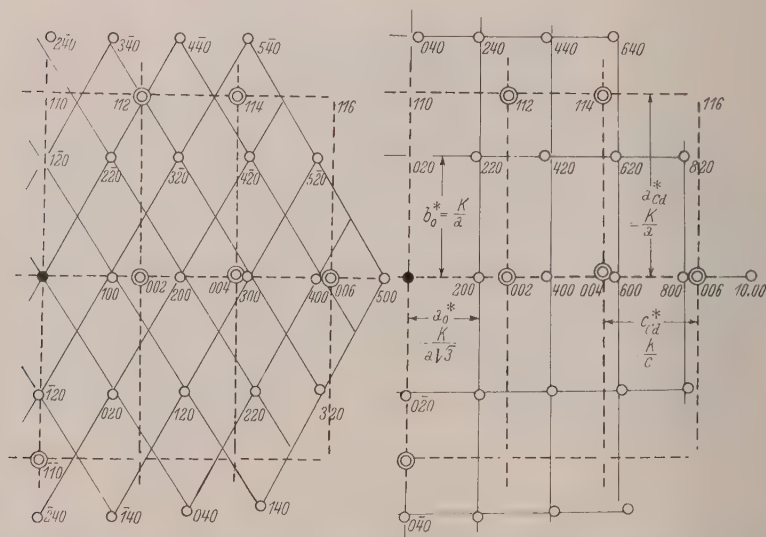


Fig. 9. Das reziproke Gitter des $Bi-Cd$ -Eutektikums. Das Bi -Gitter ist ausgezogen, das des Cd gestrichelt. Die nicht vermessenen Gitterpunkte sind nicht eingezeichnet. Links: Bi hexagonal; rechts: orthohexagonal.

scheide Vorhandensein des gröberen und feineren Eutektikums hervorgerufen (Fig. 7).

Der Umstand, daß alle röntgenographisch untersuchten Proben punktartige Diagramme lieferten, zeugt dafür, daß die einzelnen *Bi*- und *Cd*-Schichten einkristallin sind. Zur Feststellung der gegenseitigen Orientierung der kristallinen Schichten wurde die Äquatorschichtlinie der besten Aufnahmen im Röntgengoniometer ausgezogen. In Fig. 8 ist ein Ausschnitt aus dem Diagramm zu sehen. Es fällt auf, daß die *Cd*-Linien sehr schwach sind. Beim Ätzen mit Säuren werden nämlich die *Cd*-Schichten zuerst angegriffen und die herausragenden *Bi*-Schichten schirmen dann die Strahlung von den ersteren ab. Weiter sind die Interferenzen nicht punktartig, sondern etwas ausgedehnt, was auf stärkere Verbiegungen und Krümmungen der Schichten hindeutet. Zur Konstruktion des reziproken Gitters wurden die Mitten der Interferenzstreifen gemessen. Auf diese Weise gelangte man zu ziemlich regelmäßigen Zeichnungen. In der Fig. 9 sind letztere hier wieder gegeben. Sie enthalten nicht nur die reziproken *Bi*-Gitterpunkte, sondern auch die des *Cd*. Links auf der Zeichnung ist das *Bi* hexagonal, rechts orthohexagonal indiziert worden.

Die Darstellung zeigt, daß es vorteilhafter ist, das *Bi* als orthohexagonal anzusehen. Aus der Konstruktion des reziproken Gitters läßt sich nun die Stellung der kristallinen *Bi*- und *Cd*-Schichten im Eutektikum ableiten (Fig. 10). Es ist ersichtlich, daß die *c*-Achse des *Bi* mit der digonalen Achse II. Stellung des *Cd* und der Abkühlungsrichtung (der Achse des Schichtkörpers) zusammenfällt. Außerdem laufen die Prismenflächen I. Stellung des *Bi* den Basisflächen des *Cd* parallel. Damit ist die gegenseitige Stellung der Schichten im Eutektikum vollständig beschrieben. Zwar waren auf den Aufnahmen einige Interferenzen vorhanden, die dem gezeichneten System nicht angehörten und untereinander ein neues bildeten. Dadurch wird aber die Sachlage nicht geändert, denn es

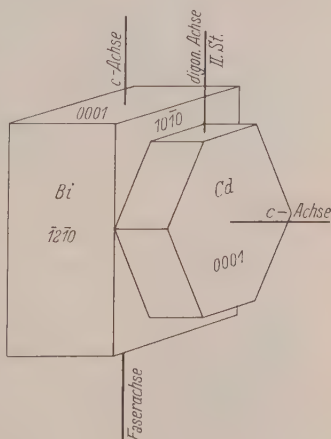


Fig. 10. Gegenseitige Orientierung der *Bi*- und *Cd*-Kristallblättchen im Eutektikum. Viergliedrige Indizierung.

bedeutet ja nur, daß im Gebiet des Röntgenstrahles sich zwei Schichtkörper, die untereinander einen Winkel bildeten, befanden.

Aus den reziproken Achsen der Fig. 9 kann auch das Verhältnis c/a ungefähr bestimmt werden. Für das *Cd* ergibt sich: $a^*/c^* \cdot c/a = 1.88$ (statt 1.886), und für das *Bi* $b_0^*/a_0^* = a_0/b_0 = 1.732$ (statt $\sqrt{3} = 1.730$).

Das *Sn—Zn*-Eutektikum.

Das *Sn—Zn*-Eutektikum besteht nach LORENZ und PLUMBRIDGE aus 92.04 Gewichtsproz. *Sn* und 7.96 Gewichtsproz. *Zn*¹⁾. Die Proben zur weiteren Untersuchung wurden ebenso hergestellt wie im vorhergehenden Fall. Die Durchtrittsgeschwindigkeit durch den Ofen (mit einer Temperatur von 290° bis 300°) betrug 1.8 cm/St. Ein eutektisches Konglomerat, dessen Äußeres in der Fig. 11 zu sehen ist, wurde erhalten. Ähnlich sehen auch, wohl nicht so regelmäßig gestreift, die Proben nach der Methode von OBRIMOW und SCHUBNIKOW dargestellt, aus. Auf dem Querschnitt sind die eutektischen Fasern oder Fibrillen schwieriger zu sehen als in den übrigen Fällen (Fig. 12). Das echte eutektische Gefüge läßt sich wieder nur bei starken Vergrößerungen erkennen (Fig. 13).

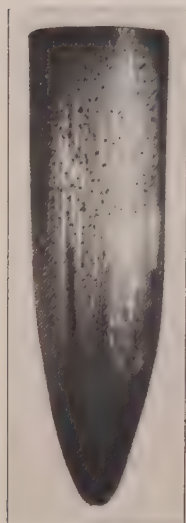


Fig. 11. Langsam gekühltes *Sn—Zn*-Eutektikum. Abgeätzt mit *HCl* (1:1). 3fach.

Ein ähnliches Gefüge konnte in den nach der zweiten Methode hergestellten Proben nur mit Schwierigkeiten erkannt werden. Es hängt das damit zusammen, daß bei der schnellen Abkühlungsgeschwindigkeit sich ein sehr feines, unter dem Mikroskop nur schwer erkennbares Eutektikum ausbildet²⁾. Erfolgt aber die Abkühlung langsam, wie z. B. bei der Probe der Fig. 11, so vergrößert sich das eutektische Gefüge erheblich, was auch TAMMANN und MORITZ an demselben System beobachten konnten³⁾.

Alle aus den langsam hergestellten Proben ausgesägten und abgeätzten Stäbchen lieferten ausgeprägte Schichtliniendiagramme, doch fiel keine einfache kristallographische Richtung mit der des Stäbchens zusammen. Es wurde deshalb die Neigung der *c*-Achse der kristallinen

¹⁾ LORENZ, R. und PLUMBRIDGE, D., Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913) 228.

²⁾ STRAUMANIS, M. und BRAKŠS, N., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 126.

³⁾ TAMMANN, G. und MORITZ, G., Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 419.

Sn-Schichten aus LAUE-Aufnahmen berechnet und diese Achse dann mit Hilfe eines Goniometerkopfes in die Drehachse des Röntgengoniometers eingestellt. Ein auf diese Weise erhaltenes Diagramm ist in

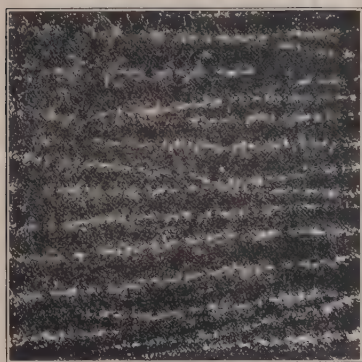


Fig. 12. Querschnitt von Fig. 11.
30fach.

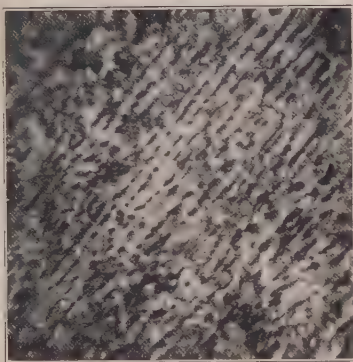


Fig. 13. Querschnitt. Eutektisches
Gefüge. 500fach.

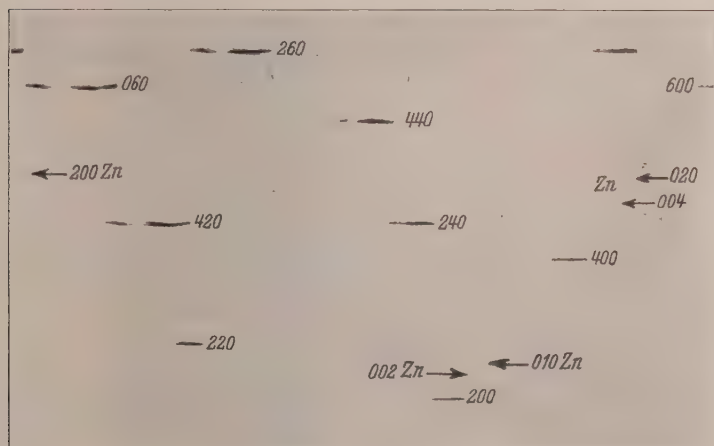


Fig. 14. Ausschnitt aus der Goniometeraufnahme. *Cu*-Strahlung, 40 kV, 35 Stunden.

der Fig. 14 abgebildet. Sehr deutlich erscheinen die *Sn*-Interferenzen, die des Zinkes sind wieder kaum zu erkennen. Auch die härtere *Mo*-Strahlung gab keine wesentliche Verbesserung. Die langgezogenen Interferenzen, die von den kristallinen *Sn*-Schichten stammen, deuten

darauf hin, daß diese Schichten noch stärker als die des *Bi* gekrümmt und gebogen sind, da beim Drehen des Präparates bis zu 15° (um seine Längsachse) noch immer dieselben Flächen reflektieren. Dessenungeachtet läßt sich aus den Diagrammen das reziproke Gitter ziemlich gut konstruieren, wenn man die Mittlen der Schwärzungen vermißt. In der Fig. 15 ist diese Konstruktion wiedergegeben. Da laut Fig. 14 und 15 auf der Geraden $k=0$ die 002-, 004- und zu-

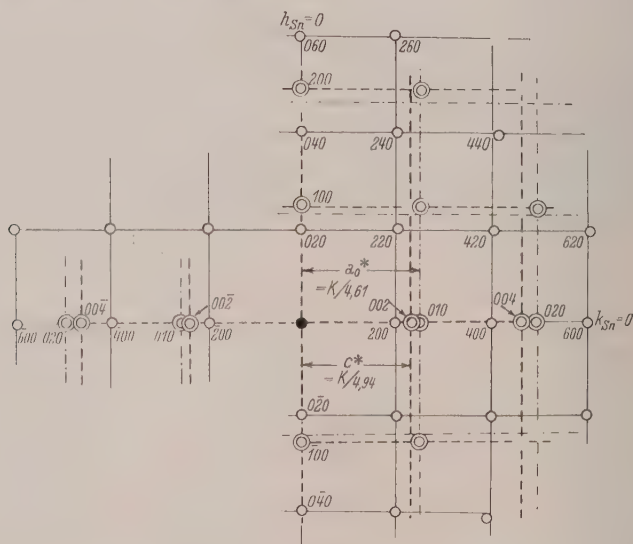


Fig. 15. Das reziproke Gitter des *Sn-Zn*-Eutektikums. Das *Sn*-Gitter ist ausgezogen, das des *Zn* gestrichelt oder strichpunktirt, den zwei Lagen der kristallinen *Zn*-Schichten entsprechend.

gleich, wenn auch schwächer, die 010- und 020-Interferenzen des Zinks auftreten, während sie 90° voneinander entfernt liegen müßten, so ist daraus eine zweifache Lage der *Zn*-Kristallschichten zu denen des *Sn* ableitbar (Fig. 16). Eine von den Lagen des Zinks scheint im Eutektikum im Übergewicht zu sein, denn, wie schon gesagt, sind die Punkte 010 und 020 schwächer ausgefallen und auf der Geraden $k=0$ fehlen die entsprechenden Basisinterferenzen ganz. Die Fig. 15 könnte aber auch dadurch vorgetäuscht worden sein, daß sich im Präparat zwei Fasern genau senkrecht (im Querschnitt betrachtet) zueinander befunden hätten. Die Wahrscheinlichkeit eines

solchen Falles ist aber gering. Es bleibt somit der wahrscheinlichere Fall übrig, daß im *Sn—Zn*-Eutektikum neben schichtartiger Aufteilung beider Metalle noch eine stabartige, gemäß den Ansichten von TAMMANN, vorkommt, indem der *Sn*-Stab von dünnen *Zn*-Schichten umgeben ist, was auch der Symmetrie des *Sn* entspricht.

Berechnet man aus den reziproken Abschnitten das Verhältnis c/a_0 für das *Zn*, wobei $a_0 = a\sqrt{3}$ ist, so erhält man $a_0^*/c^* = c/a_0 = 1.071$, was mit dem aus den genauen Gitterkonstanten berechneten Werte fast übereinstimmt.

Im langsam gekühlten *Sn—Zn*-Eutektikum gehen also die Prismen in II. Stellung der kristallinen *Sn*-Platten (oder Stäbe) den Basisflächen der *Zn*-Schichten parallel, wobei die *c*-Achsen der ersteren den digonalen Achsen I. Stellung der letzteren parallel verlaufen. Die *Zn*-Schichten können in zwei zueinander senkrechten Stellungen vorkommen. Die Faserachsen bilden mit der Abkühlungsrichtung meistens einen größeren Winkel.

Bei den schnell von einer Spitze aus gekühlten Präparaten fällt die *c*-Achse des Zinns mit der Abkühlungsrichtung viel besser zusammen; im Röntgen-goniometer erhält man jedoch nur ausgezogene Linien, die etwa 3 und mehr cm lang sind. Es wachsen somit auch bei schneller Kristallisation etwa senkrecht zur Abkühlungsfläche die eutektischen Fasern in die Schmelze hinein und teilen sich in der eben beschriebenen Art auf beide Komponenten auf. Die Fasern befinden sich jedoch zueinander in beschränkter Orientierung, da im Präparat Flächen vorhanden sind, die im Drehbereich von über 30° noch immer reflektieren.

Das *Sn—Cd*-Eutektikum.

Das *Sn—Cd*-Eutektikum besteht nach STOFFEL¹⁾ aus 70 Gewichtsproz. *Sn* und 30 Gewichtsproz. *Cd* und besitzt einen Schmelzpunkt von 176° . Es wurden im ganzen drei Proben hergestellt: zwei mit einer Durchgangsgeschwindigkeit durch den Ofen von 2.5 und von 1.8 cm in der Stunde bei einer Höchsttemperatur von etwa 250° ,

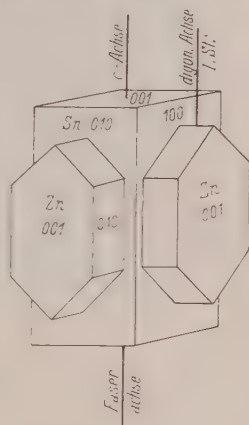


Fig. 16. Gegenseitige Lage der *Sn*- und *Zn*-Kristallschichten im entsprechenden Eutektikum.

¹⁾ STOFFEL, A., Z. anorg. allg. Chem. 53 (1907) 146.

und eine dritte, von der Spitze aus schnell gekühlte. Das äußere Aussehen der Proben war ebenso wie in den anderen Fällen gestreift,



Fig. 17. Oberfläche des schnell gekühlten $\text{Sn}-\text{Cd}$ -Eutektikums. 300fach.

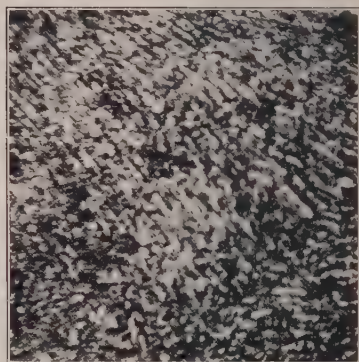


Fig. 18. Querschnitt durch eine langsam gekühlte eutektische Probe ($\text{Sn}-\text{Cd}$). 500fach.

desgleichen der Querschnitt (Fig. 17 und 18). Da sich die Schiffe schlecht ätzen ließen, wurde versucht, durch andauerndes Tempern (22 Stunden bei 145°) eine Vergrößerung des Eutektikums zu erreichen. Die Schiffe ließen sich dann viel besser ätzen, doch hatte sich die Probe unter Vergrößerung und Schrumpfen der Cd -Schichten rekristallisiert (Fig. 19)¹⁾.

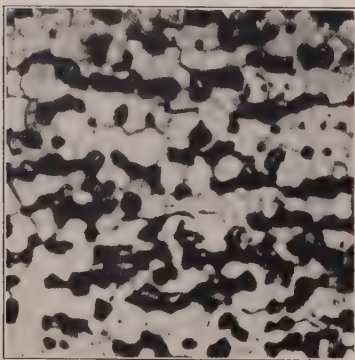


Fig. 19. Rekristallisiertes $\text{Sn}-\text{Cd}$ -Eutektikum. 22 Stunden bei 145° erwärmt. 900fach.

Alle aus den Proben in der Abkühlungsrichtung ausgeschnittenen Stäbchen lieferten Faser-, und die langsam gekühlten sogar ausgeprägte Schichtliniendiagramme (Figur 20). Es fiel aber auf, daß beim Ätzen der Stäbchen mit HCl (alkoholische Lösung von HCl und FeCl_3) keine Cd -Interferenzen erhalten werden konnten, trotz langer Belichtungszeiten und relativ großer Cd -Mengen im Präparat. Wie schon erwähnt, erklärt sich die

halten werden konnten, trotz langer Belichtungszeiten und relativ großer Cd -Mengen im Präparat. Wie schon erwähnt, erklärt sich die

¹⁾ Siehe auch: TAMMANN, G. u. MORITZ, G., Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 420.

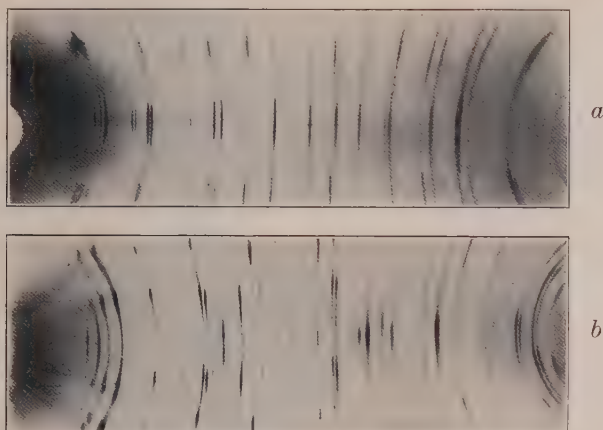


Fig. 20. Faserdiagramme der schnell von einer Spitze aus gekühlten Probe. *a* geätzt mit *HCl* (*Sn*-Linien), *b* geätzt mit *Na₂O₂* (*Cd*-Linien).

Erscheinung dadurch, daß die *Cd*-Schichten durch die Säure angegriffen werden und die Röntgenstrahlen an ihnen nicht mehr zur Reflexion kommen können. Man erhält deshalb ein *Sn*-Diagramm (Fig. 20*a*). Wendet man aber zum Ätzen des Präparates eine *Na₂O₂*-Lösung an, die hauptsächlich nur das *Sn* angreift, so erhält man von denselben Präparaten eine Aufnahme, die jetzt fast nur *Cd*-Linien enthält (Fig. 20*b*)¹⁾. Für die Goniometeraufnahme wurde deshalb durch kombiniertes Ätzen ein Präparat hergestellt (aus einer langsam gekühlten

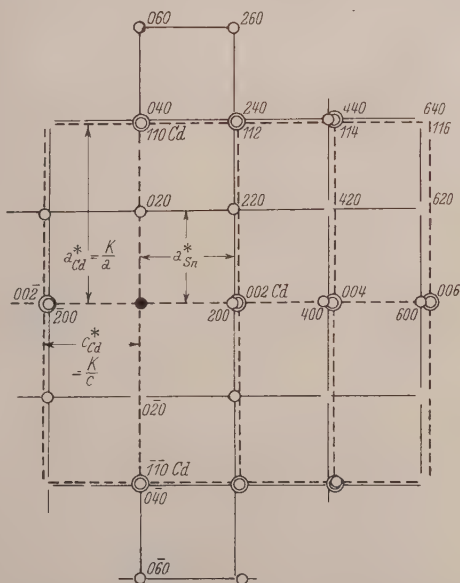


Fig. 21. Das reziproke Gitter des langsam gekühlten *Sn—Cd*-Eutektikums. *Sn* ausgezogen, *Cd* gestrichelt.

1) Eine ähnliche Wirkung verschiedener Ätzmittel konnte auch L. GRAF an *Au—Cu*-Einkristallen beobachten (Metallwirtsch. 11 (1932) 79).

Probe geschnitten), das die Interferenzen beider Komponenten lieferte. Die graphische Auswertung der WEISSENBERG-Aufnahme ist hier in der Fig. 21 wiedergegeben. Das reziproke Gitter des *Cd* erscheint deutlich und einwandfrei. Nicht so das des *Sn*, denn es waren außer den eingezeichneten reziproken Punkten noch eine Reihe anderer vorhanden, die offenbar einer Faser angehörten, die mit der vermessenen einen Winkel bildete. Die Lage des *Cd*-Gitters zu der des *Sn* kann jedoch auch hier dieselbe geblieben sein. Eine weitere Schwierigkeit bereitete die Indizierung der Diagramme, denn wie

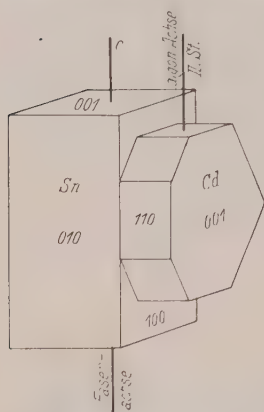


Fig. 22. Gegenseitige Lage der *Sn*- und *Cd*-Kristallschichten im Eutektikum.

aus Fig. 21 ersichtlich, fällt jeder zweite reziproke Punkt des *Sn* mit dem des *Cd* fast zusammen ($2a_{Cd} = 5.94 \text{ \AA}$, $c_{Cd} = 5.61$ und $a_{Sn} = 5.82 \text{ \AA}$). Nur durch sehr genaue Beobachtung konnten auf den Aufnahmen die Doppelinterferenzen entdeckt werden. Aus der Fig. 21 läßt sich $c/a = a^*/c^*$ für das *Cd* zu 1.888 in bester Übereinstimmung mit dem genauen Wert 1.886 berechnen. Die Lage der beiden Komponenten in der eutektischen Faser ist deshalb folgendermaßen zu beschreiben (Fig. 22): Die *c*-Achse der kristallinen *Sn*-Schichten läuft denen der digonalen Achsen II. Stellung des *Cd* parallel, wobei die Prismen II. Stellung der ersten Komponente sich mit den Basisflächen der zweiten berühren. Die Faserachsen bilden mit der

Abkühlungsrichtung meistens einen größeren Winkel. Werden dagegen von einer Spitze aus schnell gekühlte Proben untersucht, so kommt man hier zu demselben Resultat wie schon beim *Sn*—*Zn*-Eutektikum beschrieben.

Das *Al*—*Si*-Eutektikum.

In letzter Zeit schreiben TAMMANN und HARTMANN, das *Al*—*Si*-Eutektikum (11.7%, *Si*) bestehe aus einer Grundmasse von *Al*, in der regellos unregelmäßig umgrenzte *Si*-Kristalle eingesprengt seien¹⁾. Die Gußtextur desselben Eutektikums haben aber früher NIX und SCHMID röntgenographisch mit dem Resultat untersucht, daß das *Al*

¹⁾ TAMMANN, G. und HARTMANN, H., Z. Metallkde 29 (1937) 142.

eine deutliche Textur mit der Faserachse [100] aufweise, während beim *Si* keinerlei Interferenzmaxima vorhanden seien¹⁾.

Dieses Ergebnis sollte nun an möglichst langsam gekühlten eutektischen Proben geprüft werden. Die *Al—Si*-Legierung eutektischer Zusammensetzung wurde in einen Al_2O_3 -Tiegel und dieser in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas gebracht und das Rohr zugeschmolzen. Das Ganze wurde durch den Ofen mit einer Temperatur von 670° bis 680° C mit einer Geschwindigkeit von 1'27, in manchen Fällen mit einer von 1'8 cm in der Stunde, durchgelassen. Die mit den aus den Proben ausgesägten und mit *NaOH* dünngeätzten Stäbchen durchgeführte Untersuchung bestätigte vollständig die von NIX und SCHMID erhaltenen Resultate: das *Al* weist die erwähnte Textur auf, das *Si* scheidet sich aber dazwischen feinkristallin und gänzlich unorientiert aus, wenn auch in Reihen angeordnet, wie das die Schlibfbilder zeigten.

Die eutektische Kristallisation.

Auf Grund des vorhandenen Materials lassen sich über die Kristallisation von Schmelzen eutektischer Zusammensetzung folgende Vorstellungen machen: Sobald die Schmelze bis auf die eutektische Temperatur abgekühlt worden ist, entmischt sie sich in die Komponenten; da aber eine jede Komponente einen höheren Erstarrungspunkt als das Eutektikum besitzt, so folgt zwangsläufig sofortige Erstarrung, und zwar für beide Bestandteile gleichzeitig (wenn man von Unterkühlungserscheinungen absieht). Die Geschwindigkeit der Erstarrung, bzw. das Weiterwachsen der einzelnen Lamellen, hängt nur davon ab, wie schnell die Kristallisationswärme abgeleitet wird. Die in die Schmelze ungefähr senkrecht zur Abkühlungsfläche hineinschießenden erstarrten Schichten der Komponenten sind meistens einkristallin. Die Wachstumsrichtung ist durch eine einfache kristallographische Richtung gekennzeichnet: so beim *Bi* durch [0001], *Sn* [001], *Zn* [1010], *Cd* [1120], *Al* [001]. Aus unbekannten Gründen orientieren sich bei der Entmischung und Erstarrung des Eutektikums die kristallinen Bestandteile in einer ganz bestimmten Weise zueinander, wie das in vorliegender Arbeit näher gezeigt worden ist²⁾.

¹⁾ NIX, F. C. und SCHMID, E., Z. Metallkde 21 (1929) 291. ²⁾ Daß in den Eutektika die Komponenten zueinander gesetzmäßig orientiert sein müssen, hat allerdings R. FORRER aus seiner Theorie der Elektronengitter der Metalle gefolgert (gemäß einer brieflichen Mitteilung). Siehe auch: FORRER, R., Thèses. Paris 1935. Ann. Chim. Physique 4 (1935) 202.

Das schichtartige oder unterbrochen schichtartige (stabartige) Wachstum der Komponenten wird erstens durch kristallphysikalische Faktoren, wie z. B. bevorzugtes Wachstum in einer Richtung, bedingt. Ein solches Wachstum äußert sich aber am stärksten bei Kristallen mit niedriger Symmetrie, so beim hexagonalen *Zn*, *Cd* oder *Bi*, weniger gut beim tetragonalem *Sn*. Alle hier beschriebenen mit diesen Elementen zusammengesetzten Schmelzen liefern schichtartige Eutektika. Beim hochsymmetrischen kubischen *Al* gibt es dagegen viel mehr gleichwertige Richtungen, wodurch die Ausbildung einer einzigen Wachstumsrichtung wesentlich gestört wird. Zweitens wird der schichtartige Aufbau der Eutektika durch die Forderung eines kürzesten Diffusionsweges bedingt. Die Atome der einzelnen Bestandteile müssen nämlich aus der Schmelze zu den ihnen gehörigen Schichten diffundieren, und das wird natürlich auf dem kürzesten Wege, durch Ausbildung ebener Schichten, erreicht, indem die eine Atomart nach der einen, die andere nach der entgegengesetzten Seite hin diffundiert. Der Ausbildung runder Ausscheidungen steht Bedingung 1 im Wege. Die auf den Schliffen rundlich aussehenden Ausscheidungen kann man sich als aus geradlinig begrenzten Stufen bestehend zusammengesetzt denken. Bei schneller Ableitung der Kristallisationswärme ist somit der Diffusionsweg kurz und das gebildete Eutektikum wird um so feiner sein, je schneller die Wärmeableitung erfolgt. Eine andere Frage ist, was sekundär geschieht, wenn die Kristallisation langsam erfolgt oder die Proben nachträglich getempert werden: meistens tritt eine Vergrößerung des eutektischen Gefüges ein, worüber schon früher gesprochen wurde, da nunmehr eine merkliche Diffusion eintreten kann¹⁾, oder es findet sogar Rekristallisation statt (Fig. 19).

Das Wachstum von Metalkristallen erfolgt am schnellsten und regelmäßigsten bei Temperaturen, die unmittelbar unterhalb der des Erstarrungspunktes liegen, wie das z. B. Versuche über das Wachstum von Kristallen in ihrem Dampf zeigen²⁾. Befindet sich deshalb der eutektische Schmelzpunkt nicht weit entfernt von dem der reinen Komponenten, so ist auch bei schneller Abkühlung die Ausbildung orientierter einkristalliner Schichten immer noch möglich (*Zn—Cd*, *Bi—Cd* usw.). Steht aber der Schmelzpunkt der einen Komponente sehr viel höher über dem eutektischen, wie z. B. im

¹⁾ STRAUMANIS, M. und BRAKŠS, N., Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 126, 131.

²⁾ STRAUMANIS, M., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 319.

System *Al—Si*, so sind die Bedingungen des gerichteten Wachstums für das *Si* schon sehr ungünstig: der Diffusionsweg ist sehr kurz und es kommt nur zur Ausbildung feiner, regellos verteilter Kriställchen, die in der ganzen *Al*-Masse verteilt sind und teilweise auch dessen gerichtete Kristallisation behindern. Nachträgliche Wärmebehandlung hilft hier nicht, denn sogar die Temperatur gleich unterhalb der eutektischen reicht nicht dazu aus, um die Diffusion der Atome des hochschmelzenden *Si* wesentlich zu beschleunigen¹⁾. Auch im System *Fe—C* scheidet sich bei der Abkühlung der Schmelze ein sehr feines Graphiteutektikum aus, wenn vorher die Schmelze zur Auflösung der letzten Graphitreste auf hohe Temperaturen erhitzt worden ist. Zur Ausbildung größerer Graphitkristalle kommt es dann nicht²⁾.

Auf diese Weise gelingt es, ein ziemlich vollständiges Bild über die eutektische Kristallisation zu gewinnen. Natürlich bedarf es hier noch weiterer experimenteller Arbeit.

Dem „Latvijas Universitātes zinātniskās pētīšanas fonds“ sprechen wir hiermit unseren verbindlichsten Dank für das uns zur Verfügung gestellte Röntgengoniometer aus.

1) Daß der Platzwechsel der Atome hochschmelzender Metalle nur bei hoher Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit erfolgt, läßt sich z. B. auch aus dem Rückgang der Verbreiterung der letzten DEBYE-Linien folgern, der nur dann stattfindet, wenn die vorher deformierten Metalle auf hohe Temperaturen erhitzt werden.

2) Nach: SAUERWALD, F., Lehrbuch der Metallkunde. Berlin 1929. S. 323.

Über die Molwärmen und Umwandlungen der kondensierten Hydride und Deuteride des Schwefels und Selen.

Von

A. Kruis und K. Clusius.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 37.)

Die Arbeit umfaßt: 1. die Einleitung, 2. die Darstellung von H_2S , D_2S , H_2Se und D_2Se durch Hydrolyse bzw. Deuterolyse der Aluminiumchalkogenide, 3. die Reinheitsprüfung durch Ermittlung der Schmelzpunktsschärfe, 4. meßtechnische Einzelheiten, 5. die Versuchsergebnisse für die Mol- und Umwandlungswärmen und 6. einen eingehenden Vergleich der Eigenschaften a) der Sulfide mit denen der Selenide, b) der Hydride mit denen der Deuteride.

Folgende Werte wurden erhalten:

	H_2S	D_2S	H_2Se	D_2Se
Schmelzpunkt ° abs.	187°6 ₀	187°1 ₄	207°4 ₃	206°2 ₄
Schmelzwärme cal/Mol.	568° ₃	565° ₃	601° ₁	595° ₇
Tripelpunktssdruck mm Hg	173° ₇	163° ₀	205° ₄	193° ₄
Umwandlungstemperatur I ← II ° abs. .	126°2 ₄	132°8° ₅	172°5° ₃	176°0° ₂
Umwandlungswärme I ← II cal/Mol . .	108° ₇	124° ₃	266° ₈	282° ₆
Umwandlungstemperatur II ← III ° abs.	103°5° ₇	107°8° ₂	82° ₃	90° ₅
Umwandlungswärme II ← III cal/Mol .	362° ₁	402° ₂	376° ₃	464° ₈
			(80° ₆ —87° ₅)	(89° ₀ —96° ₇)

Die bei den Selenwasserstoffen gefundene, relativ geringe Schmelzpunktsschärfe beruht auf der isotopischen Zusammensetzung des Selen. Wir kamen zu dem Schluß, daß nur Reinelemente bzw. deren Verbindungen einen wirklich scharfen Schmelzpunkt besitzen können, daß dagegen alle Isotope und deren Verbindungen eine endliche Schmelzpunktsschärfe aufweisen müssen.

Selenwasserstoff existiert ebenso wie Schwefelwasserstoff in drei festen Modifikationen. Die Analogie ist aber insofern nur äußerlich, als der untere Umwandlungspunkt bei den Sulfiden mit einer Gitterumwandlung verbunden ist, während eine solche trotz der großen Umwandlungswärme bei den Seleniden nicht mit Sicherheit festzustellen war.

Die Deuteride unterscheiden sich von den zugehörigen Hydriden, denen sie im übrigen in allen Einzelheiten entsprechen, 1. durch die höhere Molwärme, 2. die höheren Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen und 3. durch die niedrigeren Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen. Dieses Verhalten dürfte für „normale Substanzen“ charakteristisch sein und kann durch die kleinere Nullpunktenergie und das kleinere Molvolumen der D-Verbindungen erklärt werden.

1. Einleitung.

Es gibt eine Reihe von Stoffen, deren Molwärmen im kondensierten Zustand charakteristische Anomalien zeigen, die auf Rotationsumwandlungen zurückgeführt werden¹⁾. Als kennzeichnend für diese Umwandlungen gelten folgende Eigenschaften: Eine im Vergleich zum Schmelzpunkt geringe Schärfe der Umwandlungstemperatur, ein starker Anstieg der Molwärme vor der Umwandlung²⁾, die Erscheinung der thermischen Hysteresis³⁾, eine Wärmetönung in der Größenordnung von RT ⁴⁾, ferner bei polaren Stoffen ein Sprung in der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten⁵⁾. Die Umwandlung bedingt im allgemeinen eine Erhöhung der Gittersymmetrie⁶⁾, wobei das Volumen selbst nur eine geringfügige Änderung zu erfahren braucht⁷⁾. Die Rotationsumwandlung kann auch mit einer typischen Gitteränderung verknüpft sein. Eine befriedigende Theorie der reinen Rotationsumwandlungen existiert noch nicht⁸⁾.

Soweit es sich bei den diese Eigenschaften aufweisenden Stoffen um Hydride handelt, konnte man hoffen, einen tieferen Einblick in die Eigenart der Umwandlungen zu erhalten, wenn man in diesen Verbindungen den leichten Wasserstoff durch sein schweres Isotop ersetzte. Der Ersatz von H durch D hat den Vorteil, daß nur die Massen, Trägheitsmomente und Nullpunktsenergien der Moleküle, nicht aber die zwischenmolekularen Kräfte im Gitter geändert werden.

Eine genauere Überlegung zeigt, daß auf diese Weise der angestrebte Effekt einer Beeinflussung der Umwandlungen in der Tat

¹⁾ PAULING, L., *Physic. Rev.* **36** (1930) 430. STERN, T. E., *Proc. Roy. Soc. London (A)* **130** (1931) 551. ²⁾ Vgl.: SIMON, F., *Ann. Physik* **68** (1922) 241. SIMON, F., v. SIMSON, C. und RUHEMANN, M., *Z. physik. Chem.* **129** (1927) 339. CLUSIUS, K., *Z. Elektrochem.* **39** (1933) 598. ³⁾ EUCKEN, A. und BARTHOLOMÉ, E., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2** (1936) 51. EUCKEN, A. und GÜTTNER, W., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2** (1937) 167. SMITS, A. und MACGILLAVRY, Z. *physik. Chem. (A)* **166** (1933) 97. SMITS, A., KETELAAR, J. A. und MULLER, G. J., *Z. physik. Chem. (A)* **175** (1936) 359. WIEBENGA, E., *Z. anorg. allg. Chem.* **255** (1935) 38. ⁴⁾ CLUSIUS, K., *Physik. Z.* **35** (1934) 953. EUCKEN, A., *Physik. Z.* **35** (1934) 954. ⁵⁾ Siehe die Zusammenstellung im Hand- u. Jahrb. der chem. Phys. 6, I von: FUCHS, O. und WOLF, K. L., S. 446ff. und SMYTH, CH. P., *Chem. Rev.* **19** (1936) 329. ⁶⁾ Vgl.: CLUSIUS, K., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.* **1933**, 171. HETTICH, A., *Z. physik. Chem. (A)* **168** (1934) 353. KRUIS, A. und CLUSIUS, K., *Physik. Z.* **38** (1937) 510. ⁷⁾ WEIGLE, J. und SAINI, H., *Helv. phys. Acta* **9** (1936) 515; siehe auch die Arbeiten von SMITS und Mitarbeitern. ⁸⁾ Vgl. z. B.: EUCKEN, A. und VETH, H., *Z. physik. Chem. (B)* **34** (1936) 275 und die mathematisch-heuristischen Ansätze von: FOWLER, R. H., *Proc. Roy. Soc. London (A)* **149** (1935) 1.

eintreten muß. Dies geht aus einer Entropiebetrachtung hervor, über die an anderer Stelle berichtet wurde¹⁾. Dabei wurde die statistisch aus den Moleküldaten berechenbare Entropie mit den nach dem NERNSTschen Wärmetheorem zu erwartenden Werten verglichen. Es ergab sich, daß die Umwandlungsentropien der *D*-Verbindungen um 10–15% größer als die der *H*-Verbindungen sein mußten.

Aus allen diesen Gründen schien eine genauere Untersuchung dieser Isotopieeffekte aufschlußreich zu sein. Zu ihrer Auffindung wählten wir eine Untersuchung der Mol- und Umwandlungswärmen. Wir haben zunächst die Schwefel- und Selenwasserstoffe untersucht und wollen unsere Beobachtungen jetzt mitteilen²⁾.

2. Darstellung der Gase.

Unter allen Methoden zur Darstellung der schweren Schwefel- und Selenwasserstoffe schien uns die Deuterolyse der entsprechenden Aluminiumchalkogenide nicht nur einfach, sondern auch besonders sicher gegen Einschleppung von leichtem Wasserstoff zu sein. Da dieses Verfahren sich durchaus bewährte, lag es nahe, die Hydride ebenso zu bereiten³⁾.

Die Aluminiumverbindungen wurden aus dem Elementgemisch (Merck, reinste Präparate) durch Zündung mit einem Magnesiumband in einem mit Schwefel bzw. Selen ausgekleideten HESSESchen Tontiegel hergestellt⁴⁾. Das hierzu verwendete, käufliche Aluminiumpulver mußte vorher, um die Möglichkeit einer Carbidbildung auszuschalten, von anhaftendem Öl befreit werden. Dies geschah durch wiederholtes Waschen mit rückstandsfreiem Benzol und darauffolgendem mehrstündigem Erhitzen im Hochvakuum auf etwa 150°. Die gebildeten Aluminiumchalkogenide wurden noch in heißem Zustand zerkleinert, in Ampullen eingefüllt, im Hochvakuum bei 150° bis 180° C während mehrerer Stunden bis zur Entladefreiheit entgast und dann unter Vakuum abgeschmolzen. Während des Erhitzens destillierte nur etwas Schwefel bzw. Selen heraus. Wir konnten sicher sein, daß die Aluminiumverbindungen praktisch frei von leichtem Wasserstoff und Luft waren, was besonders für die Stabilität der Selenwasserstoffe von Bedeutung ist.

Zur Herstellung der Deuteride benutzten wir 99.6%iges D_2O . Das Wasser wurde in Ampullen eingefüllt und im Vakuum sorgfältig entlüftet.

Die Ausgangsstoffe blieben in den ungeöffneten Ampullen, die wir zur Ausführung der Reaktion in eine 5-Literflasche mit Schiffstopfen und Hahn brachten. Die Flasche wurde zunächst auf etwa 10^{-4} mm Hg ausgepumpt und nach Schließen

¹⁾ CLUSIUS, K., Z. Elektrochem. **43** (1937). Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Leipzig.

²⁾ Siehe auch: KRUIS, A., POPP, L. und CLUSIUS, K., Z. Elektrochem. **43** (1937) 664.

³⁾ Dieses Verfahren wurde inzwischen schon von mehreren Autoren benutzt. Z. B.: KOPPER, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 469. FRIVOLD, O. E., HASSEL, O. und SKJULSTAD, T., Physik. Z. **37** (1936) 134.

⁴⁾ Verfahren von FONZÈS-DIACON, C. R. Acad. Sci. Paris **130** (1900) 1314.

des Hahnes von der Vakuumleitung abgeschmolzen. Durch Schütteln der Flasche konnten die Ampullen zertrümmert werden, so daß die Gasentwicklung unter völligem Ausschluß von Fremdgas einsetzte. Das Aluminiumsulfid bzw. -selenid zerrieselte größtenteils zu einem grauen, staubtrockenen Pulver. Der an den oberen Flaschenwandungen sich kondensierende Wasserdampf konnte durch Erwärmen oder Bedecken mit unverbrauchter Aluminiumverbindung ebenfalls zur Reaktion gebracht werden. Um eine weitgehende Trocknung des entwickelten Gases zu erzielen, verwendeten wir stets einen drei bis vierfachen Überschuß an Aluminiumverbindung.

Die Flasche blieb ungefähr eine Woche unter zeitweisem Umschütteln im Dunkeln stehen. Schließlich wurde sie an die Einrichtungen zur fraktionierten Vakuumdestillation angeschmolzen, deren einzelne Teile durch Abschmelzstellen trennbar waren. Das Rohgas ließ sich bis auf 1 bis 3 mm Hg mit flüssiger Luft kondensieren. Das unkondensierbare Gas war hauptsächlich Wasserstoff, der sich wohl aus nicht umgesetztem Aluminium oder durch Zersetzung der Gase gebildet hatte und abgepumpt wurde. Die weitere Reinigung der Gase gelang durch langsame mehrmalige Sublimation. Hierzu wurden im Falle der Schwefelwasserstoffe Bäder von Methylalkohol — fester Kohlensäure und flüssiger Luft verwendet. Bei den höher siedenden Selenwasserstoffen waren Methylalkoholbäder von -63° bzw. -80° C zweckmäßiger, die durch entsprechende Zugabe von fester Kohlensäure hergestellt wurden. In der ersten Vorlage blieb meist nur eine winzige Spur von Eis zurück, so weitgehend waren die Gase schon vorgetrocknet. Die gereinigten Gase ließen sich zu farblosen wasserklaren Flüssigkeiten kondensieren, die in flüssiger Luft zu farblosen Kristallen von unmerklichem Dampfdruck erstarrten.

3. Reinheitskriterien.

Die Reinheit der erhaltenen Gase geht schon daraus hervor, daß das Quecksilber der Manometer selbst nach mehreren Wochen keine chemische Veränderung erkennen ließ. Bei den Selenwasserstoffen machte sich nach längerer Zeit eine spurenweise Zersetzung am Hahnfett (Apiezon N) durch Dunkelfärbung bemerkbar. Sie ist vermutlich auf einen geringen Feuchtigkeits- und Sauerstoffgehalt des Fettes zurückzuführen¹⁾. Zur Reinheitsprüfung wurde die Schärfe des Tripelpunktsdruckes an mehreren Fraktionen in der von CLUSIUS und FRANK²⁾ angegebenen Weise ermittelt, die den Vorzug hat, von jedem Thermometer unabhängig zu sein.

Die an den verschiedenen Gasproben gefundenen Tripelpunktsdrucke der Schwefelwasserstoffe stimmten innerhalb der Ablesegenauigkeit auf ± 0.05 mm Hg überein, was einer Schmelzpunktschärfe von etwa $\pm 0.005^{\circ}$ entspricht. Bei den Selenwasserstoffen wurde während des Fraktionierens ein schwacher Anstieg des Tripelpunktsdruckes um 0.1 bis 0.2 mm Hg beobachtet. Diesen Gang

¹⁾ Vgl.: MOSER, L. und DOCTOR, E., Z. anorg. allg. Chem. **118** (1921) 284.

²⁾ CLUSIUS, K. und FRANK, A., Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 420.

wiesen alle einzelnen Fraktionen auf, die wir als rein ansprechen konnten. Er ließ sich durch keine weitere Reinigungsmaßnahme beseitigen. Ein ähnliches Verhalten wurde kürzlich auch an Xenon beobachtet¹⁾. Wir sind der Überzeugung, daß hier nicht ein normaler Verunreinigungseffekt vorliegen kann, zumal bei den analog hergestellten und behandelten Schwefelwasserstoffen die Schmelzpunktsschärfe wesentlich besser ist.

Unseres Erachtens kann diese Schmelzpunktsunschärfe nur auf einem Isotopeneffekt beruhen. Er kommt dadurch zustande, daß Schwefel fast als Reinelement aufzufassen ist, daß aber Selen und Xenon ein Gemenge recht verschiedener Reinelemente sind:

	97.0 % S^{32} ; 2.2 % S^{34} ; 0.8 % S^{33} ,
dagegen:	48.0 % Se^{80} ; 24.0 % Se^{78} ; 9.5 % Se^{76} ;
	9.3 % Se^{82} ; 8.3 % Se^{77} ; 0.9 % Se^{74} .

Man muß annehmen, daß isotope Verbindungen, wie z. B. H_2Se^{80} und H_2Se^{78} aus mehrfachen Gründen einen etwas verschiedenen Schmelzpunkt und eine etwas verschiedene Schmelzwärme besitzen. Ein Gemisch dieser Verbindungen muß dann prinzipiell eine Mischkristallkurve ergeben, deren Schmelz- und Erstarrungslinie nicht exakt zusammenfallen. Die Breite einer solchen Schmelzlinse wird naturgemäß ungefähr in der Mitte am größten sein, während sie nach den Rändern zu sehr schmal zusammenläuft. Infolgedessen wird die Schmelzpunktsunschärfe in einem solchen Gemisch dann besonders auffallend sein, wenn zwei Isotope bzw. isotope Verbindungen in etwa gleicher Menge an dem Aufbau des Gemisches beteiligt sind. In einem polynären System, wie es die Selenwasserstoffe und das Xenon darstellen, liegen die Verhältnisse entsprechend.

Diese Vorstellung stimmt mit unserem Befund überein. Wir beobachten bei den Schwefelwasserstoffen einen schärferen Schmelzpunkt, da wir uns am Rande, bei den Selenwasserstoffen indessen einen weniger scharfen Schmelzpunkt, da wir uns mehr im Innern des polynären Schmelzdiagramms befinden.

Die den Deuteriden anhaftenden Verunreinigungen durch etwa 0.8 % HDS bzw. HDS_e tragen natürlich zur Unschärfe des Schmelzpunktes auch bei; aber, wie aus der vorausgehenden Überlegung folgt, nur in sehr geringem Maße, da man in dem zugehörigen System praktisch in der Randzone verbleibt.

¹⁾ CLUSIUS, K. und RICCOBONI, L., Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81.

Wir kommen somit zu der etwas überraschend anmutenden Folgerung, daß nicht nur beim schweren und leichten Wasserstoff, sondern wohl bei allen Elementen durch die Isotopie eine Schmelzpunktsunschärfe nicht nur theoretisch gefordert, sondern sogar praktisch nachgewiesen werden kann. Wir können dieses Ergebnis in dem Satz zusammenfassen:

Nur bei Reinelementen und deren Verbindungen ist ein scharfer Schmelzpunkt zu erwarten, dagegen müssen alle Isotope und deren Verbindungen stets eine endliche Schmelzpunktsunschärfe aufweisen. Diese kann nach unseren bisherigen Erfahrungen bis zu 0.07° beim Xenon erreichen, da bei diesem Element besonders günstige Verhältnisse für eine „isotope Selbstverunreinigung“ vorhanden sind¹⁾.

Einen Überblick über die gefundenen Tripelpunktsdrucke gibt Tabelle 1. Die entsprechenden Temperaturen sind den calorimetrischen Messungen entnommen. Es zeigt sich, daß die Tripelpunktsdrucke der Deuteride beträchtlich kleiner als die der Hydride sind, was im Zusammenhang mit der niedrigeren Schmelztemperatur der Deuteride steht.

Tabelle 1. Tripelpunktsdrucke der untersuchten Gase.

	H_2S	D_2S	H_2Se	D_2Se
Tripelpunktsdruck mm Hg	173.7	163.0	205.4	193.4
Tripelpunkt Grad abs.	187.6 ₀	187.1 ₄	207.4 ₃	206.2 ₄

Der an H_2S beobachtete Tripelpunktsdruck stimmt vorzüglich mit früheren Werten von CLUSIUS (173.7₀ mm), GIAUQUE und BLUE (173.9 mm) überein, deren Gase nach anderen Methoden dargestellt waren²⁾.

Außer durch Beobachtung der Tripelpunktsdrucke haben wir die Schmelzpunktsschärfe noch unmittelbar im Calorimeter untersucht. Dabei ergaben sich folgende Verhältnisse:

¹⁾ Übrigens wies A. SMITS (Physik. Z. **31** (1930) 172) darauf hin, daß auch gewöhnlicher Wasserstoff (75% ortho- H_2 , 25% para- H_2) wegen der verschiedenen Schmelzpunkte seiner beiden Modifikationen eine Schmelzpunktsunschärfe besitzt. Entsprechendes gilt auch für D_2 . Bei den übrigen Stoffen dürften solche Modifikationseffekte belanglos sein, da man sich beim Schmelzpunkt stets im Äquilibriumgebiet befindet und dann die energetischen Unterschiede zwischen den Ortho-, Para- und Metagasen verschwindend klein sind. In der Tat haben wir auch in un veröffentlichten Versuchen den Schmelzpunkt der Methane (CH_4 und CH_3D) ganz scharf gefunden. ²⁾ CLUSIUS, K. und FRANK, A., loc. cit. GIAUQUE, W. F. und BLUE, R. W., J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 831.

Tabelle 2. Schmelzpunktsschärfe.

H_2S		D_2S		H_2Se		D_2Se	
% flüssige Phase	Schmelz- tempera- tur	% flüssige Phase	Schmelz- tempera- tur	% flüssige Phase	Schmelz- tempera- tur	% flüssige Phase	Schmelz- tempera- tur
14 ₀	187°59 ₉	25 ₂	187°14 ₀	5 ₀	207°41 ₉	5 ₂	206°23 ₃
26 ₅	187°60 ₀	50 ₄	187°14 ₅	18 ₈	207°42 ₃	24 ₇	206°23 ₇
51 ₀	187°60 ₆	71 ₅	187°14 ₇	31 ₄	207°42 ₆	52 ₅	206°24 ₄
76 ₀	187°60 ₉	$T = 187°14^{\circ}$		44 ₆	207°43 ₂	70 ₆	206°24 ₉
91 ₅	197°61 ₀	$\Delta T = 0^{\circ}00_7$		63 ₇	207°43 ₆	$T = 206°24^{\circ}$	
$T = 187°60_6^{\circ}$				83 ₇	207°43 ₇	$\Delta T = 0^{\circ}016^{\circ}$	
$\Delta T = 0^{\circ}01_1^{\circ}$				$T = 207°43_3^{\circ}$			
				$\Delta T = 0^{\circ}018^{\circ}$			

Wir legen auf die an sich gute Schmelzpunktsschärfe, die sich nach obigen Betrachtungen nicht mehr wesentlich verbessern lassen dürfte, und das Fehlen eines anomalen Anstieges im C_p -Verlauf vor dem Schmelzpunkt deshalb Wert, weil die bei den Umwandlungen beobachteten anomalen Anstiege von manchen Autoren immer wieder auf eine ungenügende Reinheit der Versuchssubstanz zurückgeführt werden. Ein solcher Standpunkt ist unhaltbar. Die Größe des anomalen Anstieges vor dem Schmelzen hängt unmittelbar von der Schmelzwärme ab. Da die Umwandlungswärmen von derselben Größenordnung wie die Schmelzwärmen sind, dürften Verunreinigungen in dem ungünstigen Fall vollkommener Mischbarkeit den C_p -Verlauf vor den Umwandlungen bei vollständiger Gleichgewichtseinstellung höchstens nur ebensowenig beeinflussen wie den Schmelzpunkt¹⁾.

4. Meßtechnisches.

Die calorimetrische Meßanordnung arbeitete nach der bewährten Methode des Vakuumcalorimeters. Zu unseren Messungen verwendeten wir einen fahrbaren Meßtisch mit fest eingebauten Instrumenten und eingebauter Heizstrombatterie, was sich außerordentlich bewährte. Der Meßtisch kann an die C_p -Apparaturen in verschiedenen Räumen angeschlossen werden, so daß eine bedeutende Einsparung an Instrumenten möglich ist.

Gegenüber dem früher benutzten Schaltschema kann die Calorimetertemperatur auch während der Aufheizung laufend verfolgt werden, was bei der Messung von Umwandlungen sehr vorteilhaft

¹⁾ Siehe z. B.: EUCKEN, A., Energie- und Wärmehalt. Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII, 1. Teil. S. 266.

ist. Die Stromstärke wird durch Kompensation des Spannungsabfalles an einem bekannten Widerstand gegen ein Normalelement ermittelt. Heiz- und Kompensationsstrom werden durch eine Stoppuhr mit 0.02 Sekunden Ablesegenauigkeit synchron geschaltet. Die Stoppuhr selbst wird laufend mit der Normaluhr des Institutes verglichen, deren Gangfehler bekannt ist. Die Widerstandsmessung geschieht mit einer Präzisionsbrücke der Firma O. Wolff.

Für die uns im Augenblick interessierenden Fragen durften wir uns auf das mit flüssiger Luft zugängliche Temperaturgebiet beschränken, das durch Abpumpen auf etwa 60° abs. ausgedehnt werden konnte. Die Temperatur ermittelten wir mit einem Pt-Draht, der mit Hilfe der gut bekannten Umwandlungspunkte des kondensierten H_2S an die Widerstandstabelle von HENNING und HOLBORN¹⁾ angeschlossen wurde. Die Abweichung von der Normaldrahttabelle betrug übrigens maximal nur 0.30°.

Die Bestimmung der zur Messung gelangten Molmenge erfolgte wie üblich durch eine Druckmessung bei bekanntem Gasvolumen. Zur Korrektur auf den idealen Gaszustand wurden aus den Litergewichten bei 0° C die zweiten Virialkoeffizienten zunächst für $T = 273^\circ$ abs. und aus den kritischen Daten unter Anwendung folgender Gleichung

$$B = \frac{12.66 \cdot b}{6 + \mathfrak{T}'} \left(1 - \frac{1}{\mathfrak{T}'} \right)$$

für den interessierenden Temperaturbereich ermittelt²⁾ ($\mathfrak{T}' = T/T_B$). Für die Deuteride konnten, da es sich nur um Korrekturen in der Größenordnung von etwa 1% handelte, ohne weiteres die B -Werte der Hydride benutzt werden:

$$H_2S, D_2S : B = 1.20(t - 20) - 252,$$

$$H_2Se, D_2Se : B = 1.33(t - 20) - 288, \quad t \text{ in } ^\circ C, B \text{ in cm}^3.$$

5. Ergebnisse.

Die Ergebnisse unserer calorimetrischen Messungen sind in den Tabellen 3 bis 8 mitgeteilt. Um sicher zu gehen, daß die Wärmeverlustkorrekturen einwandfrei angebracht waren, änderten wir die Heizstromdichte bei der Messung der Umwandlungs- und Schmelzwärmen des D_2S im Bereiche von 1 : 2 bis 1 : 3. Da das Endergebnis innerhalb der Fehlergrenzen nicht beeinflusst wurde, begnügten wir uns bei den Selenwasserstoffen dann mit einer Heizstromstärke.

Über die calorischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen war noch nichts bekannt. Nur für den Schmelzpunkt des

¹⁾ Siehe Tabelle von LANDOLT-BÖRNSTEIN, Hauptband II. ²⁾ MÜLLER-POUILLET, Bd. III, Tl. 1. 1926. S. 292.

leichten Selenwasserstoffes finden sich einige ältere Angaben in der Literatur:

OLSZEWSKI ¹⁾	205° abs.	1890
DE FORCRAND u. FONCÈS-DIACON ²⁾	209° abs.	1902
Diese Arbeit	207·4 ₃ ° abs.	1937

Über die Umwandlungen des festen H_2Se lagen bis jetzt keine Daten vor. Auf Grund der nur unvollständig gemessenen Temperaturabhängigkeit der DK schlossen SMITH und McNEIGHT, daß H_2Se mindestens zwei Umwandlungen, eine unterhalb 86° abs. und eine zwischen 131° und 186° abs. aufweisen müßte, und daß die Rotation der Moleküle im Gitter bis 86° abs. hinab noch möglich sei — „probably with much the same freedom as in the liquid“³⁾.

Tabelle 3. Molwärmen des kondensierten D_2S .

Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p	Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p
I	91·9 ₅	9·60 ₇	Umwandlungspunkt bei 132·8 ₆ ° abs.		
III	92·2 ₉	9·68 ₇	II	135·3 ₈	14·5 ₆
I	94·1 ₂	9·92 ₀	I	135·9 ₈	14·5 ₉
III	95·2 ₁	9·94 ₅	I	140·8 ₂	14·5 ₃
IV	97·2 ₁	10·06 ₂	I	149·7 ₄	14·5 ₁
I	98·8 ₇	10·50 ₆	I	155·8 ₀	14·4 ₇
IV	102·5 ₃	10·76 ₆	I	162·9 ₀	14·6 ₉
I	102·8 ₅	10·83 ₅	I	170·8 ₇	14·8 ₃
II	104·0 ₁	11·01 ₄	II	173·7 ₅	14·8 ₅
I	105·6 ₁	11·08 ₁	II	177·0 ₂	14·9 ₁
III	105·8 ₇	11·26 ₉	I	178·6 ₀	14·9 ₅
II	105·9 ₀	11·23 ₁	II	179·4 ₁	15·0 ₁
III	105·9 ₅	11·11 ₀	II	182·1 ₃	15·1 ₃
Umwandlungspunkt bei 107·8 ₂ ° abs.			II	184·4 ₈	15·2 ₀
I	111·9 ₇	12·7 ₆	I	184·4 ₉	15·2 ₃
II	113·8 ₆	12·9 ₉	Schmelzpunkt bei 187·1 ₄ ° abs.		
I	115·9 ₈	13·1 ₂	II	188·7 ₆	16·8 ₆
II	118·6 ₉	13·5 ₁	I	189·3 ₄	16·9 ₃
I	119·6 ₆	13·5 ₁	II	192·0 ₂	16·9 ₀
II	122·9 ₅	13·9 ₉	I	193·1 ₁	17·0 ₅
I	123·5 ₄	14·1 ₉	III	193·4 ₂	16·8 ₀
II	126·2 ₇	14·7 ₆	III	196·6 ₆	16·8 ₃
I	127·3 ₉	14·9 ₀	I	197·0 ₇	16·9 ₇
II	128·4 ₀	15·3 ₃	III	199·8 ₈	16·8 ₅
I	129·9 ₇	15·8 ₇	III	202·5 ₂	16·8 ₆
II	130·5 ₃	16·1 ₉	Reihe I=0·1791 ₄ Mole		
III	130·9 ₁	16·7 ₀	Reihe II=0·1791 ₄ Mole		
			Reihe III=0·1789 ₉ Mole		
			Reihe IV=0·1788 ₀ Mole		

¹⁾ OLSZEWSKI, K. Bull. Acad. Krakau 18 (1890) 57.

²⁾ DE FORCRAND und

FONCÈS-DIACON, C. R. Acad. Sci. Paris 134 (1902) 171. Ann. Chim. Physique (7) 26, 247.

³⁾ SMITH, C. P. und McNEIGHT, S. A., J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1723.

Tabelle 4. Umwandlungs- und Schmelzwärmen von D_2S .

Umwandlung	Molmenge	Stromstärke in mA	Heizzeit in Sek.	Temperaturintervall der Energiezufuhr ° abs.	Zugeführte Energie cal/Mol	Wärmetönung cal/Mol	
						Einzelversuch	Mittel
III → II	0'1789 ₉	25'470 ₂	960'37	106'65—111'17	459'2	402'7	402'3 ± 0'5
	0'1789 ₉	25'470 ₂	930'35	106'93—110'90	450'8	402'4	
	0'1789 ₉	25'470 ₂	966'41	106'38—111'10	459'3	402'1	
	0'1788 ₉	29'108 ₂	750'18	106'39—111'35	462'4	402'2	
	0'1788 ₀	36'386 ₄	468'54	106'27—110'85	455'9	401'9	
	0'1788 ₀	36'386 ₄	480'20	106'42—111'40	462'2	401'7	
II → I	0'1789 ₉	25'470 ₂	360'34	131'89—134'28	161'2	124'0	124'3 ± 0'5
	0'1789 ₉	25'470 ₂	420'40	131'92—135'42	177'5	124'2	
	0'1789 ₉	25'470 ₂	480'53	131'43—136'03	194'7	124'1	
	0'1788 ₀	36'386 ₄	276'38	130'21—136'21	218'4	124'8	
I → flüss.	0'1789 ₉	29'107 ₈	1020'40	186'13—191'17	646'2	563'2	565'5 ± 2'0
	0'1789 ₉	29'107'8	1110'30	184'85—191'86	682'0	567'0	
	0'1788 ₀	36'386 ₄	696'67	185'95—192'04	666'2	566'0	
	0'1788 ₀	50'926 ₉	361'15	185'44—191'93	672'3	565'3	
	0'1788 ₀	50'926 ₉	366'91	184'39—191'28	678'5	566'4	

Tabelle 5. Molwärmen des kondensierten H_2Se .

Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p	Meßreihe	$T_{abs.}$	C_p
II	61'3 ₈	6'39 ₁	I	93'7 ₅	10'4 ₂
II	65'5 ₈	6'70 ₀	II	94'9 ₃	10'2 ₆
I	66'9 ₃	6'72 ₇	III	96'7 ₉	10'3 ₁
I	69'8 ₆	6'84 ₈	I	98'8'7	10'4'4
II	69'9 ₃	7'12 ₁	III	108'7 ₈	10'6 ₀
I	73'3 ₈	7'49 ₉	I	109'2'4	10'6'0
II	74'4 ₀	7'61'7	I	113'5'0	10'9'4
III	75'4'7	7'88'7	III	115'6'5	10'9'2
I	76'5'3	7'94'5	I	118'0'4	10'9'5
II	78'1'2	8'29'0	III	121'6'7	11'2'0
I	79'5'8	8'69'0	I	122'2'9	11'2'2
II	80'7'4	10'5'5	I	125'5'6	11'3'3
I	81'8'1	24'5'8	I	128'7'8	11'5'7
II	81'9'4	51'8'6	I	131'9'3	11'6'7
II	82'2'6	675'0	I	135'1'6	12'0'7
II	82'3'0	1230	I	138'0'9	12'0'2
II	82'3'3	932	I	140'9'7	12'2'6
II	82'3'8	497	I	144'9'7	12'4'9
II	82'4'9	256'1	I	146'7'7	12'7'6
II	82'7'6	103'2	I	149'4'5	13'1'0
II	83'5'4	34'8'4	I	151'7'9	13'2'7
I	84'4'8	29'2'9	I	154'7'8	13'6'8
II	84'9'6	17'4'2	III	156'0'9	13'8'1
II	87'5'4	11'1'4	I	157'7'2	14'0'0
I	89'2'2	10'6'2	III	160'5'9	14'7'0
II	93'1'2	10'1'9	I	160'6'2	14'6'7
III	93'3'3	10'2'5	I	163'3'3	15'2'4

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Meßreihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p	Meßreihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p
III	164·7 ₀	15·8 ₀	Schmelzpunkt bei 207·4 ₃ ° abs.		
I	165·8 ₂	15·9 ₀	I	210·4 ₃	16·2 ₇
III	167·2 ₇	16·4 ₅	I	212·8 ₀	16·3 ₀
I	168·7 ₂	17·1 ₄	I	215·0 ₉	16·3 ₉
Umwandlungspunkt bei 172·5 ₄ ° abs.			I	217·6 ₀	16·2 ₃
I	174·8 ₉	14·0 ₈	III	219·6 ₇	16·2 ₂
III	177·0 ₉	13·9 ₈	I	219·8 ₀	16·2 ₂
I	177·8 ₀	13·9 ₇	III	224·1 ₂	16·2 ₀
I	181·2 ₀	13·9 ₄	I	224·5 ₈	16·2 ₅
I	185·4 ₃	13·9 ₈	III	229·5 ₆	16·2 ₃
I	189·6 ₀	14·0 ₄	I	229·6 ₉	16·1 ₃
I	192·2 ₇	14·0 ₉	Reihe I = 0·1568 ₃ Mole		
I	195·2 ₀	14·0 ₉	Reihe II = 0·1591 ₁ Mole		
I	197·6 ₂	14·0 ₉	Reihe III = 0·1591 ₁ Mole		
III	200·7 ₄	14·3 ₅			
I	201·1 ₅	14·2 ₅			
I	203·8 ₆	14·3 ₂			

Tabelle 6. Umwandlungs- und Schmelzwärmen von H_2Se .Molmenge = 0·1591₁; Stromstärke in mA = 36·398.

Umwandlung	Heizzeit in Sekunden	Temperatur- intervall der Energiezufuhr ° abs.	Zugeführte Energie cal/Mol	Wärmetönung cal/Mol	
				Einzel- versuch	Mittel
III → II	450·24	79·67—91·09	422· ₄	375· ₈ ¹⁾	376· ₃ ± 0·5 ¹⁾
	480·31	79·06—92·16	439· ₃	376· ₇ ¹⁾	
II → I	420·35	167·20—174·58	390· ₄	267· ₂	266· ₈ ± 0·4
	390·51	169·37—175·79	370· ₆	266· ₅	
I → flüss.	630·48	204·30—209·57	680· ₈	600· ₈	601· ₁ ± 0·4
	606·62	205·82—210·13	668· ₇	601· ₅	

Tabelle 7. Molwärmen des kondensierten D_2Se .

Meßreihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p	Meßreihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p
I	64·0 ₁	7·39 ₈	II	83·7 ₇	9·50 ₉
I	67·2 ₀	7·71 ₅	I	84·2 ₂	9·55 ₇
II	69·0 ₉	7·89 ₀	III	86·1 ₀	9·89 ₆
III	69·9 ₂	7·99 ₉	I	86·5 ₃	9·81 ₄
I	70·9 ₅	8·20 ₃	II	87·2 ₄	10·00 ₂
I	74·2 ₁	8·56 ₇	I	89·1 ₈	12·5 ₄
III	75·7 ₉	8·72 ₇	Umwandlungsgebiet von 90·0° bis 91·0°		
I	77·6 ₂	9·04 ₁	I	91·6 ₂	55·1 ₀
II	79·5 ₃	9·30 ₅	I	92·5 ₇	26·7 ₁
I	80·1 ₄	9·34 ₅	I	93·7 ₅	17·0 ₁
III	81·5 ₆	9·33 ₉	I	95·6 ₄	12·5 ₃
I	82·2 ₉	9·34 ₅			

1) Integrale Umwandlungswärme von 80·50° bis 87·50° abs.

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Meßreihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p	Meßreihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p
I	97·6 ₁	11·8 ₇	III	171·0 ₇	18·0 ₂
I	99·7 ₁	11·7 ₅	I	172·2 ₂	18·3 ₈
III	101·9 ₅	11·7 ₇	I	174·4 ₁	20·1 ₀
I	102·0 ₆	11·8 ₂	Umwandlungspunkt bei 176·0 ₂ °		
II	102·6 ₅	11·7 ₇	II	182·7 ₁	15·0 ₂
I	104·0 ₀	11·7 ₀	II	186·0 ₉	15·0 ₁
I	105·5 ₃	11·7 ₁	I	188·3 ₀	14·8 ₉
III	105·8 ₈	11·6 ₃	II	189·6 ₃	15·0 ₁
II	106·9 ₀	11·9 ₁	I	192·3 ₂	14·9 ₅
I	108·4 ₆	11·8 ₃	II	193·5 ₉	15·1 ₂
III	109·6 ₇	11·9 ₅	I	196·0 ₁	14·9 ₆
II	110·5 ₁	11·9 ₈	II	197·0 ₃	15·0 ₉
III	114·3 ₄	11·9 ₈	I	199·5 ₇	14·8 ₉
I	116·4 ₄	12·0 ₅	II	200·4 ₆	15·0 ₂
III	118·5 ₂	12·2 ₉	III	202·7 ₂	15·1 ₆
I	119·9 ₄	12·3 ₂	II	203·7 ₁	15·1 ₃
I	124·2 ₉	12·5 ₀	I	204·7 ₁	14·9 ₇
I	127·8 ₅	12·5 ₇	Schmelzpunkt bei 206·2 ₄ °		
I	131·2 ₈	12·7 ₅	I	210·8 ₈	17·0 ₀
I	134·6 ₃	12·8 ₅	III	213·0 ₆	17·0 ₆
I	138·2 ₃	13·1 ₄	I	214·3 ₈	17·2 ₀
I	141·5 ₃	13·1 ₆	III	217·1 ₅	17·0 ₂
I	144·7 ₅	13·3 ₅	I	217·7 ₈	16·9 ₀
I	148·2 ₃	13·8 ₆	I	221·2 ₆	17·0 ₈
I	151·7 ₅	14·0 ₆	III	221·4 ₃	17·0 ₂
II	154·0 ₆	14·3 ₉	I	224·5 ₆	17·0 ₆
I	155·4 ₃	14·5 ₂	III	225·4 ₉	17·0 ₄
II	157·6 ₁	14·8 ₄	I	227·7 ₆	16·8 ₅
I	159·0 ₀	15·1 ₃	III	229·1 ₇	17·0 ₁
III	161·1 ₃	15·3 ₆	III	232·6 ₉	17·0 ₅
I	162·6 ₉	15·4 ₃	Reihe I = 0·1515 ₃ Mole		
III	164·5 ₄	15·9 ₄	Reihe II = 0·1762 ₅ Mole		
I	166·1 ₇	16·2 ₇	Reihe III = 0·1762 ₅ Mole		
III	167·8 ₀	16·7 ₃			
I	169·8 ₁	17·7 ₃			

Tabelle 8. Umwandlungs- und Schmelzwärmen von D_2Se .Molmenge = 0·1762₅; Stromstärke in mA = 36·398.

Umwandlung	Heizzeit in Sekunden	Temperaturintervall der Energiezufuhr ° abs.	Zugeführte Energie cal/Mol	Wärmetönung cal/Mol	
				Einzelversuch	Mittel
III → II	570·15	89·11—100·25	506· ₂	465· ₁ ¹⁾	464· ₈ ± 0·3 ₁)
	570·38	88·25—99·48	505· ₈	464· ₅ ¹⁾	
II → I	510·50	171·96—180·53	432· ₉	283· ₀	282· ₈ ± 0·4
	486·50	172·49—180·51	418· ₂	282· ₂	
I → flüss.	720·36	204·44—210·68	698· ₄	595· ₈	595· ₇
	690·50	205·19—210·40	681· ₂	595· ₈	

1) Integrale Umwandlungswärme von 89·00° bis 96·70° abs.

6. Besprechung der Ergebnisse.

Das Ergebnis unserer Versuche läßt sich am besten an Hand von graphischen Darstellungen überblicken. Die Fig. 1 und 2 zeigen den Verlauf der Molwärmen der Sulfide bzw. Selenide. Dabei sind

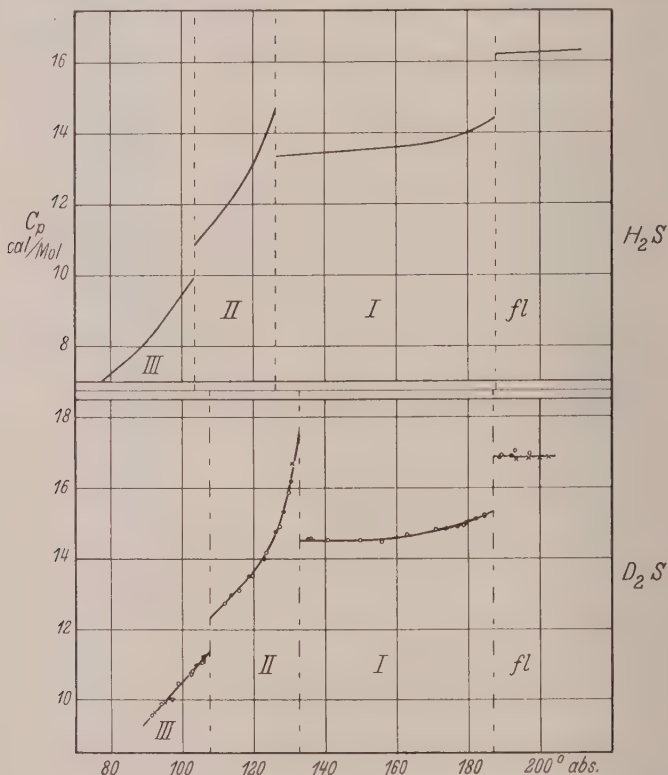


Fig. 1. Molwärme der festen und flüssigen Schwefelwasserstoffe.

H_2S nach CLUSIUS, FRANK, GIAUQUE und BLUE.

D_2S : ○ ● × ▽ 1., 2., 3. und 4. Meßreihe dieser Arbeit.

die Kurven für die leichten Verbindungen über denen der schweren aufgetragen. Die Lage der Umwandlungs- bzw. Schmelztemperaturen ist gestrichelt eingezeichnet.

Eine eingehendere Diskussion kann unter zwei Gesichtspunkten erfolgen. Es wird sich als zweckmäßig erweisen, a) einmal die Eigenschaften in den Vordergrund zu stellen, die die Selenide gegenüber

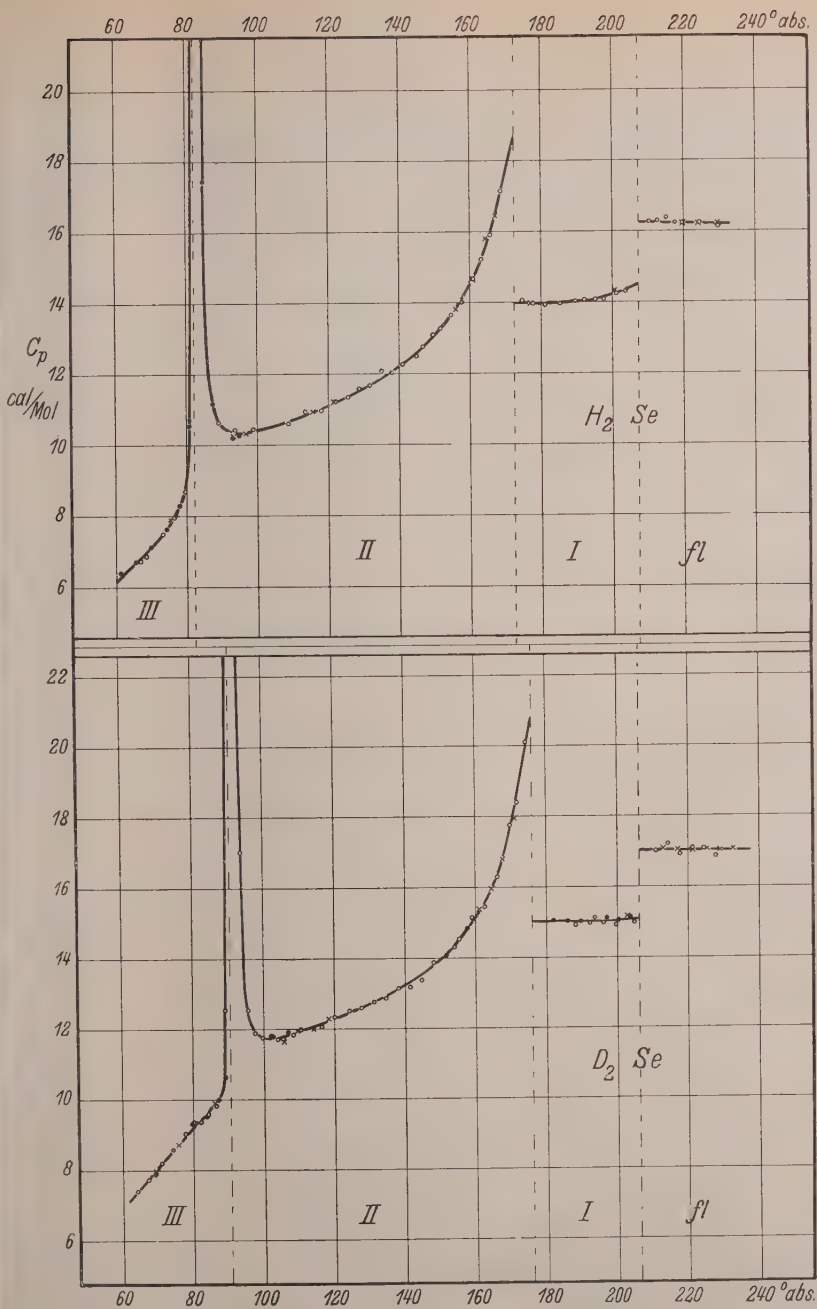


Fig. 2. Molwärme der kondensierten Selenwasserstoffe.

○ ● × 1., 2. und 3. Meßreihe.

den Sulfiden besitzen. Dabei müssen die Veränderungen hervortreten, die mit der Substitution des Zentralatoms verknüpft sind. An zweiter Stelle b) sollen uns dann die Unterschiede beschäftigen, die für den Übergang vom Hydrid zum Deuterid charakteristisch sind.

a) Vergleich der Sulfide mit den Seleniden.

1. Fester Selenwasserstoff existiert ebenso wie fester Schwefelwasserstoff in drei verschiedenen Modifikationen. Die unteren Umwandlungspunkte der Selenide liegen um rund 20° tiefer als die der entsprechenden Schwefelwasserstoffe; dagegen wird die obere Umwandlung bei den Seleniden um rund 45° , der Schmelzpunkt um rund 20° nach höheren Temperaturen zu verschoben. Dieses „Aus-einanderrücken“ der Umwandlungen scheint für homologe Verbindungen kennzeichnend zu sein. Es sei nur an die Reihe HCl , HBr , HI erinnert, bei der diese Beobachtung zuerst gemacht wurde¹⁾.

2. Die Umwandlung $III \rightleftharpoons II$. Das fortschreitende Absinken der unteren Umwandlungstemperatur beim Übergang zu den höheren Homologen kann gut erklärt werden, wenn man sich die Umwandlung mit dem Einsetzen einer gehemmten Drehbarkeit der Moleküle im Gitter verknüpft denkt²⁾. In einer homologen Reihe nimmt infolge der steigenden Polarisierbarkeit des Zentralatoms das Dipolmoment der Wasserstoffverbindungen stark ab. So darf man erwarten, daß das Dipolmoment des Selenwasserstoffes, das noch nicht gemessen wurde, wesentlich kleiner als das des Schwefelwasserstoffes ($\mu=0.93$ Debye) ist. SMYTH und McNEIGHT schätzen das Dipolmoment des H_2Se zu 0.4 bis 0.6 Debye. Eine Verminderung des Dipolmomentes bedeutet eine Herabsetzung der Richtkräfte im Kristall. Demzufolge kann die Rotation beim H_2Se und D_2Se schon bei tieferen Temperaturen einsetzen als beim H_2S und D_2S .

Wir haben schon hervorgehoben, daß die Selenide dieselbe Zahl an Modifikationen zeigen wie die Sulfide. Bei flüchtiger Betrachtung sieht sogar der allgemeine Habitus der Kurven recht ähnlich aus. Trotzdem treten gerade bei der Umwandlung $III \rightleftharpoons II$ tiefgehende Unterschiede zwischen den beiden Verbindungsgruppen zutage.

¹⁾ EUCKEN, A. und KARWART, E., Z. physik. Chem. **112** (1924) 467. Siehe auch: GLAUQUE, W. F. und WIEBE, R., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 101, 2193; **51** (1929) 1441. ²⁾ Siehe dazu auch: CLUSIUS, K., Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **3** (1933) 32.

Bei den Schwefelwasserstoffen hat die Umwandlung $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ eindeutig den Charakter einer Phasenumwandlung erster Art. Die Modifikation II ist isotrop, III dagegen ist anisotrop, so daß der Übergang in einem Polarisationsmikroskop leicht verfolgt werden kann¹⁾. Die Erscheinung ist so ausgeprägt und mit der Umwandlung so streng gekoppelt, daß man sie gut photographieren kann. Fig. 3 zeigt die Aufnahme einer dünnen Kristallhaut von H_2S (D_2S würde ebenso aussehen) bei gekreuzten Nikols²⁾. Der gut erkennbare obere Teil des Bildes entspricht dem anisotropen Zustand III, der bei visueller Beobachtung die schönsten Farben niedriger Ordnung bietet. Der untere Teil des Bildes gehört zur isotropen Phase II und zeigt vollkommene Auslöschung. Bei parallelen Nikols ist die Phasengrenze durch eine deutliche Lichtlinie gekennzeichnet. Mit ihrer Hilfe konnten wir qualitativ feststellen, daß Phase III optisch dichter als Phase II ist (Methode der „BECKESchen Linie“). Im Einklang mit den optischen Befunden erfährt die Molwärme vor der Umwandlung auch nicht die Andeutung eines anomalen Anstieges, wie er etwa für eine Phasenumwandlung höherer Art charakteristisch wäre.

Ganz anders benimmt sich dagegen die Umwandlung $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ bei den Seleniden. Hier fehlt ein scharfer Umwandlungspunkt vollständig und ein Blick auf Fig. 2 macht klar, daß man es mit einem Umwandlungsgebiet zu tun hat, das sich über rund 7° erstreckt, wenngleich der Hauptteil der Wärmetönung auf wenige Zehntel Grade zusammengedrängt ist. Dementsprechend durchläuft die Umwandlung beim Abkühlen und Wiederaufheizen eine Hysteresisschleife von 3° Breite. Legen also schon die calorischen Beobachtungen den Gedanken nahe, daß man es hier mit einer Umwandlung höherer Art zu tun hat, so sprechen die optischen Versuche erst recht für eine solche Auffassung. Denn bei wiederholten Versuchen konnten wir hier eine Phasengrenzlinie mit Sicherheit nicht finden. War die Küvette (Schichtdicke etwa 0.2 mm) zu Beginn der Abkühlung vollständig mit Selenwasserstoff gefüllt,

¹⁾ KRUIS, A. und CLUSIUS, K., Physik. Z. 38 (1937) 510. Die in dieser Arbeit benutzte Anordnung wurde unmittelbar zur Herstellung der hier wiedergegebenen Photographien verwendet.

²⁾ Herrn Professor Dr. B. GOSSNER danken wir für die Überlassung des Polarisationsmikroskopes samt Kamera und Herrn Dr. habil. KRAUS für seine uneigennützige Hilfe bei der Herstellung der Bilder.

so konnte in dem fraglichen Temperaturbereich und meist schon mehrere Grade darüber bei gekreuzten Nikols nur eine leichte unregel-



Fig. 3. Umwandlung $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ wandert durch das Gesichtsfeld. Aufnahme einer dünnen Kristallhaut mit gekreuzten Nikols.



Fig. 4. Umwandlung $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$. Aufnahme mit parallelen Nikols. Die dunklen Flecke sind durch Sprünge in der etwa 0.2 mm dicken Kristallplatte verursacht.

Fig. 3 und 4. Die Umwandlungen der festen Schwefelwasserstoffe im Polarisationsmikroskop.

mäßige Aufhellung beobachtet werden. Die Küvette wurde dabei wiederholt zersprengt, was eventuell auf einer Vergrößerung des Molvolumens bei der Umwandlung beruhen könnte. Bei späteren Ver-

suchen kondensierten wir deshalb bloß noch so viel Selenwasserstoff ein, daß die Küvettenwandungen nur mit dünnen Kristallhäuten bedeckt waren. Beim Abkühlen auf 60° abs. unterblieb jetzt die Aufhellung, dagegen verfärbte sich das Gesichtsfeld schwach und ohne scharfe Grenze ins Rötliche. Phase III scheint demnach ebenso wie Phase II isotrop zu sein. Wir lassen es dahingestellt, ob die beobachtete Farbänderung den Selenwasserstoffen eigentümlich ist oder nicht.

Unsere Befunde sind insofern merkwürdig, als die Umwandlung $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ bei den Selenwasserstoffen die erste und bislang einzige ist, bei der eine große Umwandlungswärme (376.3 cal für H_2Se und 464.9 cal für D_2Se) nicht eindeutig mit einer Phasenumwandlung erster Art verknüpft werden kann. Früher war nämlich die bisher immer wieder bestätigte Vermutung ausgesprochen worden, daß Phasenumwandlungen höherer Art keine größeren Umwandlungsenergien als RT haben sollten¹⁾; bei den Selenwasserstoffen würde man höchstens ~ 200 cal erwartet haben. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, diesen Sachverhalt zu klären. Dazu sollte auch die Verfolgung der calorimetrischen Messungen bis 10° abs. hinab gehören, um festzustellen, ob die Selenwasserstoffe nicht noch weitere, tiefer gelegene Umwandlungspunkte aufweisen.

3. Die Umwandlungen $\text{II} \rightleftharpoons \text{I}$ scheinen dagegen bei den Sulfiden und Seleniden gleichen Charakter zu haben. Wenigstens konnten wir weder calorische noch optische Anzeichen finden, daß eine so tiefgreifende Verschiedenheit vorliegt, wie das bei der unteren Umwandlung der Fall ist. Eine Umkristallisation in ein anderes System findet bei der Abkühlung dem Augenschein nach nicht statt. Immerhin ist die Umwandlung so scharf wie der Schmelzpunkt. Beide Phasen II und I sind isotrop. Die Umwandlung verrät sich im Polarisationsmikroskop an dem Durchwandern einer BECKESchen Linie, die visuell zwar gut zu sehen ist, aber wegen ihrer Zartheit nur schwierig photographiert werden kann. Fig. 4 gibt eine unter günstigen Bedingungen gemachte Aufnahme an D_2S wieder, auf der die BECKESche Linie zu erkennen ist. (H_2S sieht genau so aus.)

¹⁾ Siehe aber die abweichende Ansicht von E. JUSTI und H. NITKA (Physik. Z. **37** (1936) 435). Die Ausführungen dieser Autoren treffen beim H_2S jedenfalls nicht zu. Siehe dazu: A. KRUIS und K. CLUSIUS, Physik. Z. **38** (1937) 510.

Ganz bequem läßt sie sich bei den Seleniden beobachten, wenn man die Küvette mit flüssigem Äthylen (Sdp. 169° abs.) kühlt. Mittels dieser BECKESchen Linie konnten wir feststellen, daß die Phasen II dichter als I sind.

b) Vergleich der Hydride mit den Deuteriden.

Wie ein nochmaliger Blick auf Fig. 1 und 2 lehrt, ist der Verlauf der Molwärmekurven, die Zahl und Lage der Umwandlungen usw. bei zusammengehörigen Hydriden und Deuteriden ganz analog. Das ist keineswegs selbstverständlich, nachdem wir gefunden haben, daß beim CH_4 nur ein, bei CD_4 und CDH_3 dagegen zwei Umwandlungspunkte existieren¹⁾. Bei den Selen- und Schwefelwasserstoffen entsprechen aber die Hydride den Deuteriden noch in den kleinsten Einzelheiten. So ist z. B. für den unteren Umwandlungspunkt des H_2S eine leichte, stets eintretende Unterkühlbarkeit charakteristisch. Genau dasselbe wird auch für D_2S beobachtet; auch dieses Gas läßt sich bei dem Übergang $II \rightleftharpoons III$ einen Augenblick unterkühlen, sofort danach stellt sich die richtige Umwandlungstemperatur ein.

Bei diesem ähnlichen Verhalten tritt aber doch eine Reihe von Unterschieden deutlich hervor. Die auffälligsten sind folgende:

1. Die Molwärmen der Deuteride sind bei derselben Temperatur stets größer als die der Hydride.
2. Die Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen der Deuteride liegen stets höher als die der Hydride.
3. Die Schmelztemperaturen und Schmelzwärmen der Deuteride liegen dagegen etwas niedriger als bei den Hydriden.

Zur Erklärung dieses Verhaltens, das für normale Substanzen als charakteristisch anzusprechen ist, nehmen wir das Zusammenwirken dreier Einflüsse an; diese rühren von den verschiedenen Massen, von den verschiedenen Nullpunktsenergien und den etwas verschiedenen Molvolumina der isotopen Verbindungen her, während die zwischenmolekularen Kräfte als annähernd gleich angesehen werden dürfen. Die Effekte sind übrigens nicht unabhängig voneinander, denn die Nullpunktsenergien verhalten sich in erster Näherung umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen. Die etwas dichtere Packung der *D*-Verbindungen — die zwar in diesem speziellen Fall noch nicht nachgewiesen ist, aber erwartet werden

¹⁾ KRUIS, A., POPP, L. und CLUSIUS, K., Z. Elektrochem. **43** (1937) 664.

darf — rührt von der etwas geringeren Anharmonizität her, die ihnen im Vergleich mit den H -Verbindungen bei den Gitterschwingungen eigentümlich ist.¹⁾

Zu 1. Berücksichtigt man, daß die Gitterfrequenzen sich umgekehrt wie die Wurzeln aus den schwingenden Massen verhalten, so muß dem D -Gitter gegenüber dem H -Gitter die weichere Frequenz zukommen. Damit ist aber der raschere Anstieg der Molwärme der Deuteride erklärt. Übrigens scheint die Beobachtung, daß die Molwärme der D -Verbindungen größer als die der H -Verbindungen ist, von allgemeiner Gültigkeit zu sein. Diese Regel gilt in der Reihe $CD_4 - CDH_3 - CH_4$; sie gilt auch für $D_2O - H_2O$ ¹⁾. Bei D_2 und H_2 liegen besondere Verhältnisse vor; die Molwärmen C_p der beiden Reinelemente sind praktisch gleich groß²⁾. Dagegen sind die Molwärmen C_v in dem von der Theorie geforderten Sinne abgestuft³⁾.

Zu 2. Beim Eintreten der Rotation im Gitter kommt es darauf an, daß die zwischen den einzelnen Molekülen wirksame energetische „Verzahnung“ überwunden wird. Dieser Augenblick tritt mit steigender Temperatur um so später ein, je kleiner die Nullpunktsenergie und je dichter die Packung des Gitters ist. Der Umstand, daß die Umwandlungstemperaturen und -wärmen der D -Verbindungen so stark nach oben verschoben sind, wie man es findet, scheint anzudeuten, daß schon geringe Energie- und Abstandsänderungen für eine Beeinflussung der Hemmung sehr wirksam sind.

Zu 3. Den Einfluß der Isotopie auf den Schmelzvorgang kann man am besten an Hand der LINDEMANNschen Vorstellung verstehen. Der Schmelzpunkt der hier untersuchten Gase liegt schon im Äquipartitionsgebiet und man muß annehmen, daß das Gitter um so eher zusammenbricht, je dichter es gepackt ist, da dann die Wirkungssphären der Moleküle sich eher berühren. Sollte diese Deutung zu treffen, so würde sich wegen

$$\nu_D = \nu_H \sqrt{\frac{M_H}{M_D}} \quad \text{und} \quad \nu \sim \sqrt{\frac{T_e}{M \cdot \nu^{2/3}}}$$

in erster Näherung für das DULONG-PETITSche Gebiet ergeben:

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} = \left(\frac{T_e^D}{T_e^H} \right)^{3/2}$$

1) Siehe z. B.: LONG, E. A. und KEMP, J. D., J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1829.

2) CLUSIUS, K. und BARTHOLOMÉ, E., Z. physik. Chem. (B) 30 (1935)

237. 3) BARTHOLOMÉ, E. und EUCKEN, A., Z. Elektrochem. 42 (1936) 547.

Die Nachprüfung dieser Überlegung wird augenblicklich im Münchener Laboratorium vorgenommen. Weiterhin ist eine Ausdehnung der Untersuchung auf die Telluride geplant.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn Mechanikermeister Holz und Herrn Oberwerkführer Steigelmann für ihre Hilfe bei der Herstellung der Metallapparaturen und der Einrichtung des Meßtisches.

München, Physikalisch-chemisches Institut an der Universität.

Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4Cl .

Von

A. Smits, G. J. Muller und F. A. Krüger.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 9. 37.)

Es wurde der Einfluß der Substitution des gewöhnlichen Wasserstoffes durch schweren Wasserstoff in NH_4Cl auf die Art der Tieftemperaturumwandlung studiert. — Dazu wurde von möglichst reinem ND_4Cl durch Anwendung unserer statischen Methode die $(V, T)_p$ -Figur bestimmt.

Es stellte sich heraus, daß diese Figur stark von der $(V, T)_p$ -Figur von NH_4Cl abweicht. Erstens ist die Diskontinuität verschwunden; die Umwandlung verläuft bei ND_4Cl kontinuierlich. Zweitens findet die stärkste Umwandlung in einem Temperaturgebiet statt, das 6·2° höher liegt als die Temperatur der heterogenen Umwandlung von NH_4Cl , und drittens ist auch die Erscheinung der Hysterese verschwunden. Es wird gezeigt, daß diese Resultate zwanglos vom Standpunkte der Komplexität erklärt werden können.

Nachdem gefunden worden war, daß die Umwandlung von NH_4Cl bei tiefer Temperatur diskontinuierlich verläuft und ein Hysteresegebiet von 0·3° zeigt, schien es, besonders von theoretischem Standpunkt aus, sehr wichtig zu untersuchen, wie eine Substitution von gewöhnlichem Wasserstoff durch schweren Wasserstoff diese Umwandlung beeinflussen würde. Weil die Resultate dieses Studiums aber nur dann von Bedeutung sein können, wenn der Stoff einen sehr hohen Grad von Reinheit besitzt, wurde die Bereitung von ND_4Cl mit größter Sorgfalt ausgeführt. Bei unserer ersten Methode wurde DCl im Vakuum aus reinem PCl_5 und D_2O von 99·95%, von der „Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab“ geliefert, bereitet und nach Kondensation und Abschmelzung des Gefäßes mit PCl_5 sehr vorsichtig fraktioniert destilliert.

In einem anderen Teil des Apparates, der mittels eines ungefetteten Hahnes mit Quecksilberverschluß mit dem ersten Teil verbunden war, wurde ebenfalls im Vakuum ND_3 aus Mg_3N_2 und D_2O bereitet. Das erhaltene ND_3 wurde fraktioniert destilliert, wonach die überflüssig gewordenen Gefäße dieses Teiles des Apparates abgeschmolzen wurden. Darauf ließ man unter Abkühlung bei etwa –80° durch sehr vorsichtiges Drehen des Hahnes das DCl -Gas zu dem flüssigen ND_3 treten. Nach der Bildung des ND_4Cl wurde dann

der im Überschuß anwesende Bestandteil abdestilliert und das erhaltene Präparat in einem Vakuumexsiccator über P_2O_5 ein paar Tage aufbewahrt. Analytisch konnten absolut keine Vereunreinigungen nachgewiesen werden. Weil es aber noch immer möglich war, daß das PCl_5 Spuren von gelöstem HCl enthalten hatte, haben wir bei unserer zweiten Methode einen anderen Weg gewählt, den wir hier etwas ausführlicher beschreiben wollen. Diese zweite Methode bestand hierin, daß DCl aus $NaCl$ und D_2SO_4 , und ND_3 aus D_2O und MgN_2 , alles im Vakuum, bereitet und miteinander in Kontakt gebracht wurden. Es wurde wieder von D_2O 99,95% von „Norsk Hydro“ ausgegangen. Das Arbeiten im Vakuum erforderte, daß alle obengenannten Stoffe luftfrei gemacht werden mußten. Das D_2O ließen wir im Hochvakuum abwechselnd fest werden und wieder aufschmelzen. Wie wir schon früher zeigten, entfernt man hierbei nicht den letzten Rest Gas, aber in diesem Fall genügte diese Methode. Das $NaCl$ wurde im Vakuum einige Zeit geschmolzen gehalten. Die wieder erstarrte Masse wurde darauf bei Zimmertemperatur gepulvert. Das Mg_3N_2 wurde, um alles NH_3 auszutreiben, im Vakuum auf 400° erhitzt.

DCl-Bereitung.

Der Apparat, in dem das DCl bereitet wurde, ist in Fig. 1 angegeben.

Das Gefäß *A*, in welchem sich 4 g gasfreies D_2O befand, war einerseits über das Diaphragma D_1 und dem fettfreien Hahn K_1 (mit Quecksilberschluß) mit dem zylindrischen Gefäß *B*, und andererseits über das Diaphragma D_2 mit der

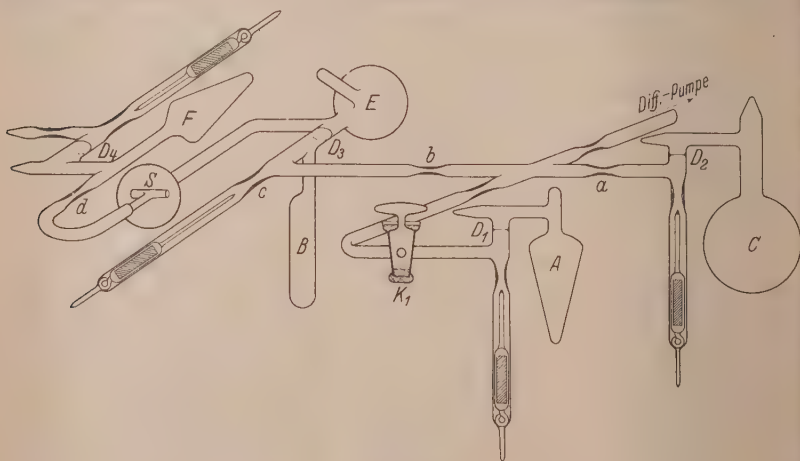


Fig. 1.

Vorratskugel C verbunden, die reines Schwefelsäureanhydrid enthält. — Nach der anderen Seite war das Gefäß B mittels eines dritten Diaphragmas D_3 von dem übrigen Teil des ganzen Apparates getrennt. Dieser übrige Teil enthielt die Gefäße E und F mit einer zwischengestellten Spritzkugel S . — Das Gefäß E wurde mit 35 g reinem wasserfreiem $NaCl$ beschickt und der ganze Apparat nunmehr evakuiert.

Darauf wurde das Diaphragma D_2 durchschlagen und 6.2 cm³ flüssiges SO_3 aus der Kugel C in B bei 17° kondensiert. Die Kugel C wurde dann bei a abgeschmolzen. Jetzt wurde bei geschlossenem Hahn K_1 das Diaphragma D_1 durchschlagen. Durch vorsichtiges Öffnen dieses Hahnes konnte man die Reaktion zwischen dem schweren Wasser und dem Schwefelsäureanhydrid gut regulieren. Später stellte sich heraus, daß die Reaktion, auch bei geöffnetem Hahn, durch Kühlung gut geregelt werden konnte. Bei dieser Manipulation wurde im Gefäß B ungefähr 15 g 80% D_2SO_4 erhalten. Jetzt wurde die Kapillare bei b abgeschmolzen, das Diaphragma D_3 durchschlagen und darauf der Brecher bei c abgeschmolzen. Während F in flüssiger Luft gekühlt wurde, neigte man den Apparat sehr vorsichtig so weit, daß D_2SO_4 aus B langsam zu dem $NaCl$ in E tropfte. Das entwickelte DCl wurde dabei in F kondensiert. — Die Spritzkugel S diente dazu, um etwaigen mechanisch mitgeführten $NaCl$ -Staub zurückzuhalten. — Als alles D_2SO_4 überführt war, wurde die Kugel E noch auf 200° erwärmt und das Gefäß F bei d abgeschmolzen.

Bereitung von ND_3 .

Der Apparat für die Bereitung von ND_3 ist in Fig. 2 angegeben. Er enthielt unter anderem ein Gefäß P mit 7 g luftfreiem D_2O , ein weites und zwei engere U-Rohre und schließlich noch ein Kondensationsgefäß Q . Die U-Rohre enthielten 30 g Mg_3N_2 , das von uns aus reinem Magnesiumpulver und Ammoniak bereitet und danach im Hochvakuum auf 400° erhitzt worden war. Durch ein Diaphragma D_6

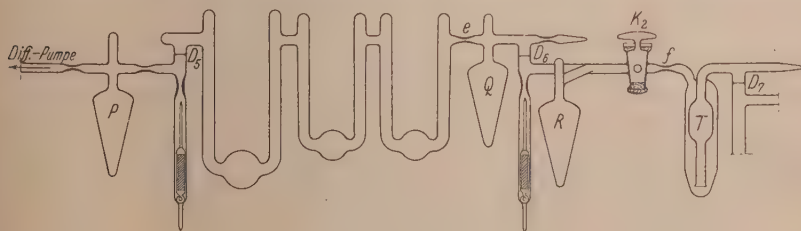


Fig. 2.

getrennt waren weiter noch ein Gefäß R und eine Waschflasche T angeschmolzen, die einerseits mit einem zwischengeschalteten fettfreien Hahn K_2 und andererseits mit einem Diaphragma D_7 versehen war.

Das Gefäß R enthielt 9 g luftfreies D_2O , das nach der Waschflasche T hinüberdestilliert wurde. Die Bereitung von ND_3 geschah nun in folgender Weise: Nachdem Q in flüssiger Luft abgekühlt war, wurde das Diaphragma D_5 durchschlagen, wonach sofort eine Reaktion zwischen D_2O und Mg_3N_2 auftrat und das gebildete ND_3 sich in Q kondensierte. Um alles ND_3 auszutreiben, wurden die U-Rohre

schließlich noch mit der freien Flamme erhitzt, worauf die Kapillare e abgeschmolzen wurde. Nach dieser Manipulation wurde dann das Diaphragma D_6 durchschlagen und das ND_3 vorsichtig aus Q nach der 9 g D_2O enthaltenden Waschflasche T hinüberdestilliert. Der Hahn K_2 diente hierbei wieder dazu, nötigenfalls die Geschwindigkeit der ND_3 -Absorption zu reduzieren.

Nach Beendigung der Absorption wurde bei f abgeschmolzen.

ND_4Cl -Bereitung.

Die ND_3 -Lösung enthaltende Waschflasche T von Fig. 2 und das DCl enthaltende Gefäß von Fig. 1 wurden so zusammengeschmolzen, wie Fig. 3 zeigt. Der Apparat enthielt also zwei Diaphragmen, D_4 und D_7 , und in dem Verbindungsrohr befand sich auch noch ein ungefetteter Hahn K_3 .

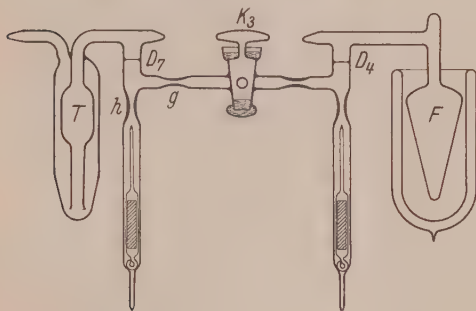


Fig. 3.

Durch Kühlung des Gefäßes F in einem Bad von festem Kohlendioxyd und Alkohol wurde dafür gesorgt, daß der Druck in F nicht viel höher war als in T . Nach Durchschlagen der zwei Diaphragmen D_4 und D_7 wurde dann sehr vorsichtig der Hahn K_3 geöffnet, wobei man erreichte, daß das DCl ruhig durch die ND_3 -Lösung aufgenommen wurde. — War es erwünscht, die Verdampfungsgeschwindigkeit von DCl etwas zu vergrößern, so wurde das Bad von festem Kohlendioxyd und Alkohol et-

was tiefer gestellt. Nach Ablauf der Reaktion wurde bei g und h abgeschmolzen und das Salz in einem Gegenstrom von reinem Stickstoff in einen Destillationsapparat mit drei kleinen Kondensationsgefäßen gebracht, das nach Abkühlung hoch evakuiert wurde. Der Überschuß an ND_3 und das D_2O wurde darauf in das letzte Kondensationsgefäß hinüberdestilliert und dieses abgeschmolzen. Sodann wurde das ND_4Cl erst in das erste und dann in das zweite Kondensationsgefäß destilliert. — Bei der Analyse stellte sich heraus, daß unser so erhaltene Präparat keine Spur $NaCl$ oder $(ND_4)_2SO_4$ enthielt.

Von den 7.5 g ND_4Cl , die wir erhielten, wurden 5 g für die dilatometrischen Untersuchungen zurückgestellt und mittels reinem, frisch destilliertem P_2O_5 getrocknet. Als Dilatometerflüssigkeit diente der von uns gereinigte und ebenfalls mit P_2O_5 getrocknete Schwefelkohlenstoff. Die Füllung des Dilatometers, das wieder ein angeschmolzenes, genau geeichtes Widerstandsthermometer enthielt, geschah auf die schon früher von uns beschriebene Weise.

Weil es sehr wichtig ist, die hier bei ND_4Cl erhaltenen Resultate mit denjenigen bei NH_4Cl gefunden zu vergleichen, geben wir erst

nochmals die bei NH_4Cl erhaltenen Resultate. Das ist nötig, weil wir fanden, daß früher¹⁾ bei der Berechnung des Molekularvolumens sich ein konstanter Fehler eingeschlichen hatte, so daß wir die angegebenen Volumina haben korrigieren müssen. Die Ergebnisse für NH_4Cl sind nun in untenstehender Tabelle angegeben.

Tabelle 1. NH_4Cl .

Temperatur	Molvolum	Temperatur	Molvolum
Nach höheren Temperaturen ↓		Nach niedrigeren Temperaturen ↓	
— 32·97	34·358	— 30·12	34·601
— 30·81	34·427	— 30·33	34·601
— 30·63	34·444	— 30·48	34·595
— 30·62	34·443	— 30·63	34·591
— 30·58	34·450	— 30·65	34·595
— 30·57	34·451	— 30·70	34·591
— 30·54	34·453	— 30·78	34·584
— 30·50	34·566	— 30·80	34·446
— 30·49	34·585	— 30·82	34·432
— 30·46	34·592	— 30·90	34·426
— 30·33	34·598	— 31·11	34·411
↓ — 29·59	34·608	— 31·52	34·398
— 28·07	34·625		
— 26·79	34·638		

Bei graphischer Darstellung erhält man folgende Fig. 4 (S. 182), deren Gestalt, weil die Molvolumina nur um einen konstanten Betrag erhöht worden sind, natürlich vollständig mit der früher gegebenen übereinstimmt. Für einen exakten Vergleich war es aber doch notwendig, sie hier in Fig. 4 wiederzugeben.

Die auffallenden mit ND_4Cl erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. ND_4Cl .

Temperatur	Molvolum	Temperatur	Molvolum
— 21·216	34·692	— 23·821	34·582 _a
— 22·025	34·684	— 23·566	34·610 _a
— 22·958	34·673	— 23·512	34·623 _a
— 22·877	34·674	— 23·481	34·637 _a
— 23·220	34·667	— 23·433	34·658 _a
— 23·447	34·656	— 23·400	34·661 _a
— 23·560	34·611	— 23·350	34·664 _a
— 23·634	34·602	— 23·470	34·641
— 23·724	34·592		
— 23·843	34·581	Die mit <i>a</i> bezeichneten Werte sind bei steigenden Temperaturen, die anderen bei fallenden gefunden.	
— 24·062	34·567		
— 24·538	34·543		
— 25·215	34·518		

¹⁾ SMITS-KETELAAR-MULLER, Z. physik. Chem. (A) 175 (1936) 359.

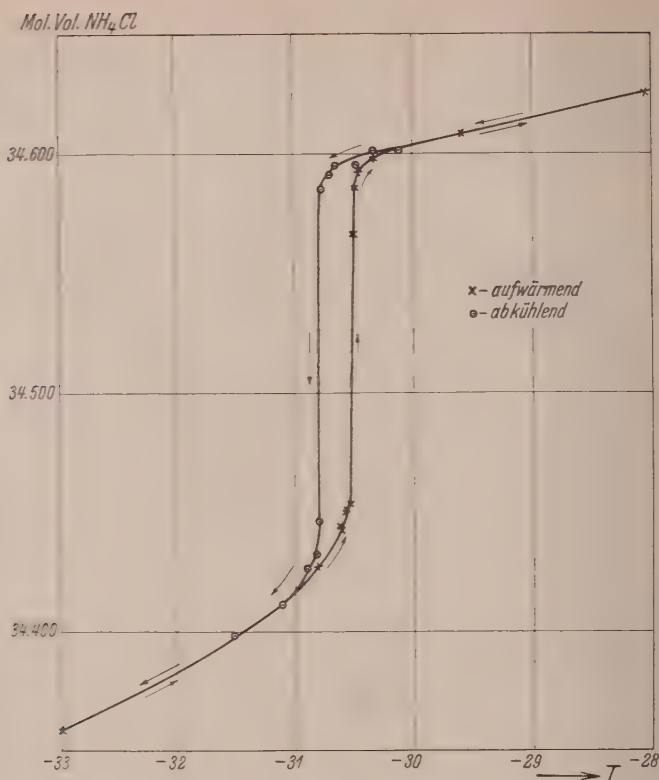


Fig. 4.

Stellen wir auch diese Resultate graphisch dar, so erhalten wir Fig. 5. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß die V, T -Fig. mit dem nach der ersten Methode erhaltenen Präparat vollkommen denselben Charakter zeigt, aber etwas weniger steil verläuft, was sicherlich einer äußerst geringen Verunreinigung zugeschrieben werden muß. Wie wir schon früher an anderer Stelle mitteilten¹⁾ und wie unsere Fig. 5 deutlich zeigt, ist danach der Einfluß der Substitution von gewöhnlichem durch schweren Wasserstoff im Ammoniumchlorid auf die Art der Tieftemperaturumwandlung sehr bedeutend.

NH_4Cl zeigt bei ungefähr -30° eine diskontinuierliche Umwandlung mit heterogener Hysterese in einem Gebiet von 0.3° , während

¹⁾ Nature **139** (1937) 804.

die Umwandlung bei ND_4Cl kontinuierlich verläuft und keine Hysteresis zeigt. Der steilste Teil in der V, T -Kurve liegt in der Umgebung von -23.4° , also 6.6° höher als die diskontinuierliche Umwandlung von $\dot{N}H_4Cl$.

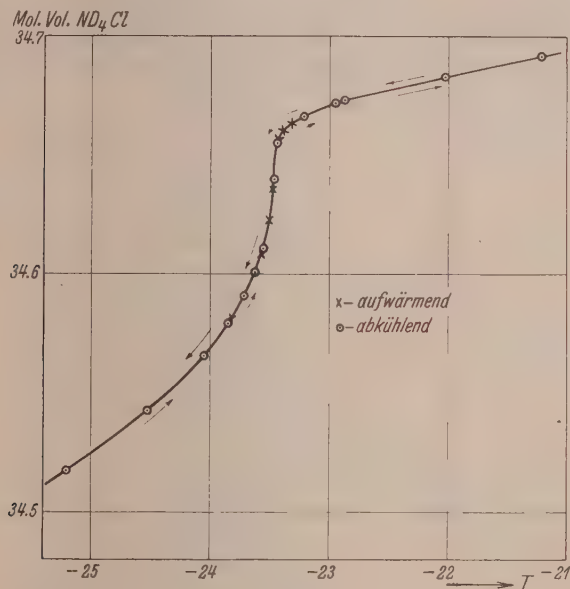


Fig. 5.

Betrachtung der Resultate an der Hand der V, T, x -Raumdarstellung.

Anschließend an unsere in einer früheren Abhandlung¹⁾ gegebenen Betrachtungen ist es möglich, für die hier gefundenen merkwürdigen Resultate eine einfache Erklärung zu geben.

In der V, T, x -Raumdarstellung, Fig. 6, ist die Fläche für die Koexistenz der Mischkristallphasen beim Druck von einer Atmosphäre durch die kontinuierliche Linie mKn und die Umwandlungsfläche des unären Systems bei einem Druck von 1 Atm. durch die kontinuierliche Kurve S_1PS_2 wiedergegeben. Diese zwei Flächen schneiden einander in der Linie FH , wo also das unäre Umwandelungsgleichgewicht unter dem Druck einer Atmosphäre bei der Temperatur T_{u_1} liegt.

¹⁾ Z. physik. Chem. (A) 175 (1936).

Es ist hier angenommen, daß, wie es bei NH_4Cl der Fall ist, die unterhalb T_{u1} liegende stabile unäre feste Phase von NH_4Cl , die wir die β -Modifikation nennen, bei der Temperatur T_1 und beim Druck einer Atmosphäre an der Seite der kleineren Molekularvolumina liegt und durch A angegeben wird. Bei Temperaturerhöhung tritt eine relativ starke Steigerung im Molekularvolumen ein, die der Verschiebung des inneren Gleichgewichtes in der Richtung der X -Pseudokomponente zuzuschreiben ist. Bei der Temperatur T_{u1} oder der

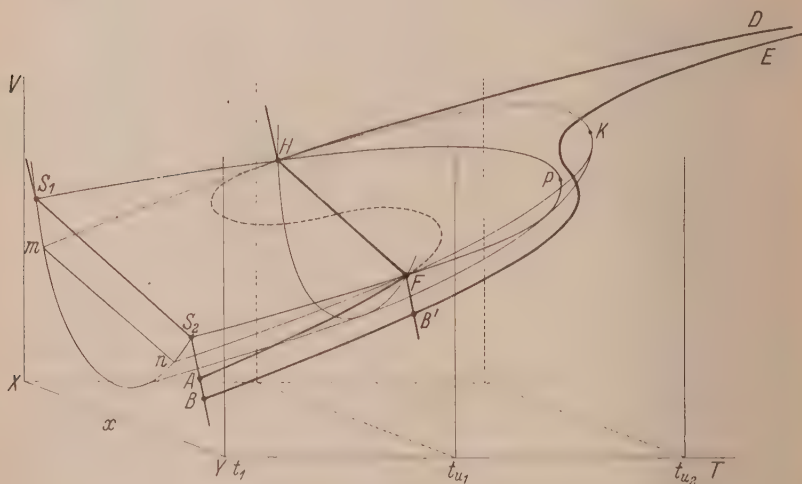


Fig. 6.

Temperatur des Umwandelungsgleichgewichtes hat die Linie für die stabile unäre feste Phase den Punkt F erreicht. Weil nun F eine feste Phase ist, die im Pseudosystem mit der festen Phase H koexistiert, und beide Phasen auch dem unären System angehören, also in innerem Gleichgewicht koexistieren können, so wird unter dem Druck von einer Atmosphäre bei der konstanten Temperatur T_{u1} unter Volumenzunahme eine vollständige Umwandlung der unären β -Modifikation F in die unäre α -Modifikation H stattfinden. Nach dieser Umwandlung bewegt sich dann die unäre α -Modifikation H der Linie HD entlang. In dieser Figur ist auch noch zum Ausdruck gebracht, daß, weil die zwei Äste der Mischkristallinie mKn im Pseudosystem und damit auch die zwei Teile der Umwandlungslinie

S_1PS_2 im unären System kontinuierlich ineinander übergehen, die zwei inneren Gleichgewichtskurven AF und HD für die β - bzw. α -Modifikation durch ein zum Teil metastabiles, zum Teil labiles Zwischenstück kontinuierlich miteinander verbunden sind.

Jetzt fragt sich, was erwartet werden kann, wenn in NH_4Cl der gewöhnliche Wasserstoff durch schweren Wasserstoff ersetzt wird. Man hat dabei zu bedenken, daß man bei NH_4Cl und bei ND_4Cl mit zwei Pseudokomponenten zu tun hat, die die Gruppen NH_4 bzw. ND_4 enthalten, wovon die meisten unterhalb der Umwandlung oszillieren und nur wenige rotieren, während oberhalb der Umwandlung das Umgekehrte der Fall ist.

Die ND_4 -Gruppen sind schwerer als die NH_4 -Gruppen und besitzen deshalb ein größeres Trägheitsmoment. Um die oben gestellte Frage beantworten zu können, hat man daher zunächst zwei andere Fragen zu stellen, erstens: was wird der Einfluß der schwereren Gruppen ND_4 auf die Lage des Entmischungsgebietes im Pseudosystem sein, und zweitens: was wird der Einfluß dieser Gruppen mit einem größeren Trägheitsmoment auf den Übergang von Oszillation in Rotation sein? Was die erste Frage anbelangt, können wir sagen, daß das Entmischungsgebiet im Pseudosystem durch die Kristallstruktur, die Dimensionen des Kristallgitters und die Ladungen der Ionen bestimmt wird. Nun sind die Gitterkonstanten bei unseren Röntgenuntersuchungen von NH_4Cl und ND_4Cl gleich gefunden worden, und weil auch die Ladung der Ionen gleich ist, wird also das Entmischungsgebiet im Pseudosystem für NH_4Cl und ND_4Cl dieselbe Lage besitzen.

Die Umwandlung von oszillierenden in rotierende Gruppen wird durch das Trägheitsmoment der NH_4 - bzw. der ND_4 -Tetraeder bestimmt, und deshalb kann man schließen, daß eine bestimmte Konzentration an Molekülen mit rotierenden Gruppen bei ND_4Cl erst bei einer höheren Temperatur auftreten wird als bei NH_4Cl . Dies läßt sich auch so ausdrücken, daß die Linie der inneren Gleichgewichte in den festen Phasen bei ND_4Cl , verglichen mit der für NH_4Cl über die ganze Strecke nach höheren Temperaturen verschoben ist, während, wie wir oben zeigten, das Entmischungsgebiet im Pseudosystem seine Lage unverändert behalten hat. Dadurch kann der Fall eintreten, daß die Linie für die inneren Gleichgewichte in der festen Phase dem Entmischungsgebiet im Pseudosystem nicht

mehr begegnet, sondern an ihm vorbeiläuft. Es tritt dann nicht eine heterogene, sondern eine homogene Umwandlung auf, die in einem gewissen Temperaturgebiet einen ziemlich starken Verlauf haben kann, wie die Linie $BB'E$ in Fig. 6 zeigt. Der steilste Teil dieser Kurve muß natürlich bei einer höheren Temperatur liegen als die diskontinuierliche Umwandlung bei NH_4Cl . Experimentell ist eine Erhöhung von 6.2° gefunden worden. Ganz in Übereinstimmung mit diesen Betrachtungen fehlte bei ND_4Cl die Erscheinung der Hysterese, die bei NH_4Cl eine heterogene Hysterese war.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. 8. September 1937.

Der zweite Virialkoeffizient der verschiedenen Modifikationen des leichten und schweren Wasserstoffes.

II. Theoretische Berechnung.

Von

Klaus Schäfer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 37.)

Vermittels der statistischen Theorie der Gase wird unter Heranziehung der SCHRÖDINGER-Gleichung zweier stoßender Gaspartikel unter Benutzung der Störungstheorie ein Ausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten abgeleitet, der neben dessen Abhängigkeit von der Art der zwischenmolekularen Kräfte auch noch eine Abhängigkeit von der Masse der Moleküle enthält. Dieser Ausdruck wird dann auf die Differenz der Virialkoeffizienten der beiden Wasserstoffisotope unter Verwendung der von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ erhaltenen Ergebnisse über die Größe der zwischenmolekularen Kräfte des Wasserstoffes im festen Körper angewandt und in befriedigender Übereinstimmung mit den bereits an einer früheren Stelle¹⁾ mitgeteilten experimentellen Werten des Unterschiedes dieser beiden Virialkoeffizienten gefunden. Ferner zeigt sich, daß die zweiten Virialkoeffizienten von norm.- H_2 und para- H_2 bzw. von norm.- D_2 und ortho- D_2 in dem experimentell zugänglichen Temperaturgebiet nur einen unmeßbar kleinen Unterschied gegen- einander aufweisen können.

Eine störungstheoretische Behandlung des Problems des zweiten Virialkoeffizienten scheint sonst in der Literatur noch nicht vorzuliegen.

Einleitung.

Im Anschluß an eine kürzlich erfolgte Veröffentlichung der experimentellen Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten der verschiedenen Modifikationen des leichten und schweren Wasserstoffes¹⁾ soll im folgenden eine theoretische Deutung und Auswertung der dort erhaltenen Resultate gegeben werden.

Es hatte sich ergeben, daß der zweite Virialkoeffizient des schweren Wasserstoffes im Temperaturgebiet von 23°K bis 50°K dem Betrage nach um 15 bis 20% größer ist als der des leichten Wasserstoffes. Die Virialkoeffizienten des para- H_2 - und ortho- D_2 unterschieden sich jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit, die etwa $1 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ betrug, nicht von denen des norm. H_2 bzw. norm. D_2 .

Wir werden nun versuchen, diesen experimentellen Befund auf Grund der Annahme zu deuten, daß die zwischenmolekularen Kräfte

¹⁾ SCHÄFER, K., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 85.

zwischen zwei H_2 -Molekülen und zwei D_2 -Molekülen gleich groß sind, da es sich bei diesen um isotope Elemente handelt, die in gleicher Weise aufeinander einwirken sollen. Die Wechselwirkungsenergie zweier Partikel möge also für beide Isotope durch dieselbe Potentialkurve beschrieben werden. Um nun das Verhalten irgendeines Gases zu berechnen, d. h. die Zustandsgleichung zu erhalten, benötigen wir nur die Kenntnis der Zustandssumme

$$Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (1)$$

als Funktion von Temperatur und Volumen, denn vermittelt der freien Energie F , die sich unmittelbar aus der Zustandssumme durch

$$F = -kT \ln Z \quad (2)$$

ergibt, berechnet man sich nach der bekannten thermodynamischen Beziehung:

$$p = -(\bar{\partial} F / \bar{\partial} v)_T \quad (3)$$

den Gasdruck p gleichfalls als Funktion von Temperatur und Volumen. Wir haben also in (3) die gewünschte Zustandsgleichung

$$p = p(T, v) \quad (3a)$$

vor uns. Es handelt sich also vorerst nur um die Berechnung der Zustandssumme (1). Da unser Ziel nun darin besteht, nur den zweiten Virialkoeffizienten zu bestimmen, und dieser physikalisch durch die Zusammenstöße im Gase, an denen gleichzeitig zwei und nicht mehr Moleküle beteiligt sind, zustande kommt, so genügt es, bei der Berechnung der Zustandssumme nur solche Zustände zu berücksichtigen, bei denen gleichzeitig nur zwei Moleküle miteinander in Wechselwirkung treten und die Zustände (d. h. Stöße), bei denen gleichzeitig drei oder mehr Moleküle aufeinander einwirken, als seltene Zustände einfach wegzulassen.

1. Grundformel.

Da nun die Energiezustände ε_i , die in der Zustandssumme auftreten, sehr dicht aufeinanderfolgen, ist es erlaubt, die Zustandssumme in ein Integral im Phasenraum umzuschreiben. Man erhält so im Falle von N Einzelteilchen:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \dots \iint e^{-\varepsilon(p, q)/kT} dp dq, \quad (4)$$

wo $\varepsilon(p, q)$ die Energie als Funktion der Koordinaten und Impulse, h^{3N} die Größe der Elementarzelle ist, und der Faktor $N!$ im Nenner dem Umstand Rechnung trägt, daß bei der Integration auch solche

Zustände mitgerechnet werden, die lediglich in einer der $N!$ Permutationen der N Einzelpartikel bestehen, welche aber nicht als besondere Zustände mitgerechnet werden dürfen. Die Funktion $\varepsilon(p, q)$ hat nun die Gestalt:

$$\varepsilon(p, q) = \frac{p_{x_1}^2 + \dots + p_{x_\mu}^2 + \dots + p_{x_\nu}^2 + \dots}{2m} + \sum_{\mu > \nu} \varepsilon_{\mu\nu}(r), \quad (5)$$

wenn $p_{x_1} \dots$ die x -Komponenten der Impulse der Partikel, m deren Masse und $\varepsilon_{\mu\nu}(r)$ die potentiellen Wechselwirkungsenergien des μ -ten und ν -ten Teilchens im Abstände r bedeuten. Wir nehmen hier an, daß die Wechselwirkungsenergie nur vom gegenseitigen Molekül- abstand, aber nicht von der gegenseitigen Orientierung der Molekül- achsen abhängt. Gleichung (4) schreibt sich nun explizit:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \dots \iint e^{-\frac{(p_{x_\mu}^2 + p_{y_\mu}^2 + p_{z_\mu}^2 + \dots + p_{x_1}^2 + \dots)/kT - \sum_{\mu > \nu} \varepsilon_{\mu\nu}/kT}{\dots dx_\mu \dots dp_{x_\mu} \dots}} \quad (6)$$

Da in die Wechselwirkungsenergie ε zweier Teilchen nur die gegenseitige Lage eingeht, empfiehlt es sich, überall Relativkoordinaten einzuführen. Zu diesem Zweck nehmen wir folgende Koordinatentransformation vor, die es gestattet, die Bewegung des Schwerpunktes des aus dem μ -ten und ν -ten Teilchen bestehenden Systems abzuseparieren:

$$P_{x_+} = p_{x_\mu} + p_{x_\nu}; \quad P_{x_-} = \frac{p_{x_\mu} - p_{x_\nu}}{2}; \quad x_+ = \frac{x_\mu + x_\nu}{2}; \quad x_- = x_\mu - x_\nu \quad (7)$$

und ebenso für die y - und z -Koordinaten. Die kinetische Energie der Teilchen μ und ν wird jetzt durch

$$\frac{P_+^2}{2 \cdot 2m} + \frac{P_-^2}{2 \cdot m/2} = \frac{p_\mu^2 + p_\nu^2 + 2p_\mu \cdot p_\nu}{4m} + \frac{p_\mu^2 + p_\nu^2 - 2p_\mu \cdot p_\nu}{4m} = \frac{p_\mu^2}{2m} + \frac{p_\nu^2}{2m}$$

gegeben. $2m$ ist die im Schwerpunkt des Systems (μ, ν) konzentriert zu denkende Gesamtmasse und $m/2$ die reduzierte Masse der sich in diesem System bewegenden Teilchen μ und ν .

Für den Augenblick wollen wir einmal alle Wechselwirkungsenergien in (6) bis auf die des μ -ten mit dem ν -ten Teilchen gleich Null setzen; indem wir dann bei den übrigen Teilchen die Koordinatentransformation auf den Schwerpunkt unterlassen, erhalten wir aus (6):

$$Z' = \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \dots \iint e^{-\frac{p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2 + \dots}{2m kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots$$

$$dp_{x_1} \dots dp_{y_1} \dots dp_{z_1} \dots \int \dots \int e^{-\frac{(p_\mu + p_\nu)^2}{4mkT} - \frac{((p_\mu - p_\nu)/2)^2}{mkT} - \frac{\varepsilon_{\mu\nu}}{kT}} \dots$$

$$dx_+ dx_- \dots dP_{x_+} dP_{x_-} \dots \frac{\partial(x_+ \dots, p_{x_-} \dots)}{\partial(x_+ \dots, P_{x_-} \dots)} \dots$$

Die Funktionaldeterminante $\frac{\delta(x, p)}{\delta(x, P)}$ der Transformation (7) besitzt den Wert:

$$\begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 1 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & -1 \end{vmatrix}^3 = 1.$$

Der nicht von den Teilchen μ und ν abhängige Teil des letzten Integrals läßt sich nun für sich ausintegrieren, und es entsteht somit wegen

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = (2\pi mkT)^{3/2}$$

und $\iiint dx dy dz = V$ (wo V das Volumen des Gases bedeutet):

$$Z' = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2(N-2)} \cdot V^{N-2} \cdot \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{P_+^2}{4mkT} - \frac{P_-^2}{mkT} - \frac{\epsilon_{\mu\nu}}{kT}} dx \dots dx \dots dP_+ \dots dP_- \dots$$

Das Integral über dP_- und dx_- läßt sich nun gleichfalls explizit zu $V \cdot (4\pi mkT)^{3/2}$ angeben. Es bleibt dann:

$$Z' = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2(N-2)} \cdot V^{N-2} \cdot \left(\frac{4\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot \frac{1}{h^3} \int \int e^{-\frac{P_-^2}{mkT} - \frac{\epsilon_{\mu\nu}}{kT}} dP_- dx_-.$$

Wir werden noch sehen, daß der Wert des letzten Integrals mitsamt dem davorstehenden Faktor $1/h^3$ von der Gestalt ist:

$$\frac{1}{h^3} \int \int \dots = \left(\frac{\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \cdot \left(1 - \frac{1}{V} \frac{B(T)}{N_L} \cdot 2 \right), \quad (8)^1$$

wo $B(T)$ eine Temperaturfunktion bedeutet.

Für die Zustandssumme Z' erhält man dann

$$Z' = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2N} \cdot V^N \cdot \left(1 - \frac{1}{V} \frac{B(T)}{N_L} \cdot 2 \right).$$

Wir haben bislang nur $\epsilon_{\mu\mu}$ als von Null verschieden angesetzt. Setzen wir nun im Augenblick auch noch $\epsilon_{\mu\mu} = 0$, so liefert das letzte Integral den Wert

$$\frac{1}{h^3} \int \int \dots = \left(\frac{\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V, \quad (8a)$$

also $B(T) = 0$.

Wegen des gänzlichen Fehlens jeglicher Wechselwirkung erhält man dann die Zustandssumme des idealen Gases

$$Z_{\text{ideal}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2N} \cdot V^N.$$

¹⁾ N_L = LOSCHMIDTSche Zahl. Man beachte, daß N nicht mit N_L gleich zu sein braucht.

Wir sehen also, daß die Berücksichtigung eines von Null verschiedenen $\varepsilon_{\mu\mu}$ eine Multiplikation mit dem Faktor $\left(1 - \frac{1}{V} \frac{B(T)}{N_L} \cdot 2\right)$ bewirkt. Da wir nun auf $N \cdot (N-1)/2$ (das sind rund $N^2/2$) Arten zwei Moleküle aus dem Gase herausgreifen können, oder da in der Summe $\sum_{\mu > \nu} \varepsilon_{\mu\nu}$ in (6) $N \cdot (N-1)/2$ verschiedene Summanden $\varepsilon_{\mu\nu}$ vorkommen, so erhalten wir die Zustandssumme des realen Gases unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie zwischen je zwei Molekülen durch Multiplikation von Z_{ideal} mit der $N^2/2$ -ten Potenz des Korrektionsfaktors $\left(1 - \frac{1}{V} \frac{B(T)}{N_L} \cdot 2\right)$:

$$Z_{\text{real}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2 N} \cdot V^N \left(1 - \frac{1}{V} \frac{B(T)}{N_L} \cdot 2 \right)^{N^2/2}.$$

Entwickelt man hier nach dem binomischen Satz und bricht die Reihe hinter dem Gliede mit $1/V$ ab, so kommt schließlich:

$$Z_{\text{real}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2 N} \cdot V^N \left(1 - \frac{N^2}{V} \frac{B(T)}{N_L} \right).$$

Diese Entwicklung gilt, wie wir gleich sehen werden, nur für Gase von mäßigem Druck. Die freie Energie ergibt sich hieraus, wenn der Ausdruck $\ln \left(1 - \frac{N^2}{V} \frac{B}{N_L} \cdot 2 \right)$ wieder bis zu Gliedern der Größe $1/V$ entwickelt wird, zu:

$$F = -NkT \ln V + \frac{N^2 kT B(T)}{V N_L} - kT \ln \left\{ \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k}{h^2} \right)^{3/2 N} \right\}.$$

Daraus folgt nach (3) für den Druck:

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2 kT B(T)}{V^2 N_L}$$

oder

$$p \cdot V = nRT \left(1 + \frac{n B(T)}{V} \right), \quad (9)$$

wenn man die Molzahlen $n = N/N_L$ des Gases einführt. (9) ist die für Gase von mäßigem Druck gültige Zustandsgleichung mit dem für das Mol umgerechneten zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$.

2. Störungsrechnung.

Die Aufgabe der Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten besteht jetzt nur noch in der Berechnung des Integrals

$$\frac{1}{h^3} \iint e^{-P_-^2/mkT - \varepsilon_{\mu\nu}/kT} dP_- d\mathbf{x}_- \quad (10)$$

und Umformung des Ergebnisses in die Gestalt (8). Das Integral (10) hat nun die physikalische Bedeutung des Zustandsintegrals eines sich in dem Potential ε bewegenden Teilchens der Masse $m/2$ (reduzierte

Masse des Zweikörpersystems), dem insgesamt das Volumen V zur Verfügung steht. Zum Zwecke einer streng quantenmechanischen Lösung der Aufgabe werden wir dies letzte Zustandsintegral wieder in eine Summe verwandeln: $\sum_i e^{\varepsilon_i k T}$, wo über alle Quantenzustände dieses reduzierten Massenteilchens im Volumen V zu summieren ist. Die Quantenzustände selbst erhält man durch Lösung der SCHRODINGER-Gleichung für das Teilchen der Masse $m/2$

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2 m}{h^2} (E - \varepsilon(r)) \psi = 0 \quad (11)$$

unter Berücksichtigung der Randbedingung $\psi = 0$, der Randbedingung für die Ausbildung stehender ψ Wellen im Volumen V . Das Eigenwertpektrum, d. h. die Menge der E Werte, für die (11) eine den Randbedingungen genügende Lösung besitzt, zerfällt nun, wenn V unendlich groß wird, in zwei Bereiche, in ein Punktspektrum (mit diskreten Eigenwerten) und ein Streckenspektrum (mit kontinuierlich verteilten Eigenwerten). Das Punktspektrum umfaßt in dem hier vorliegenden Falle der Wechselwirkung zweier Moleküle nur endlich viele negative Eigenwerte, das Streckenspektrum dagegen die positiven Eigenwerte $E > 0$. Bei endlichem Volumen ändert sich das Punktspektrum in keiner Weise, aber das Streckenspektrum wird zu einem sehr dicht besetzten Punktspektrum (welches man in praxi zwar noch als Kontinuum ansprechen kann), da im Falle eines endlichen Grundgebietes bei Differentialgleichungen vom Typ der Gleichung (11) nur diskontinuierliche Energiespektren auftreten. Nun kennt man im Falle $\varepsilon(r) = 0$ die Verteilung der Eigenwerte unseres Problems genau. Die Zahl A der Eigenwerte die unterhalb E_0 liegt, wird durch den Ausdruck

$$A = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{4\pi^2 m}{h^2} E_0 \right)^{3/2} \quad (12)$$

gegeben¹⁾.

Man bestätigt dies sofort. In das Energieintervall dE in der Umgebung von E_0 fallen nach Gleichung (12)

$$\frac{2}{h^2} \pi m^{3/2} V \cdot E_0^{1/2} dE_0$$

Eigenwerte. Die Zustandssumme $\sum_i e^{\varepsilon_i k T}$ läßt sich dann durch das Integral weitgehend annähern

$$\frac{2}{h^2} \pi m^{3/2} V \int_0^\infty E_0^{1/2} e^{-E/kT} dE, \quad (13)$$

¹⁾ Siehe auch COURANT und HILBERT, Methoden der mathematischen Physik, Bd. I, S. 377. A ist übrigens unabhängig von der speziellen Gestalt der Randbedingung, er gilt z. B. auch für $(\partial\psi/\partial n)_{\text{Rand}} = 0$.

dessen Berechnung liefert:

$$\frac{2 \pi m^{3/2}}{h^3} V \cdot \frac{\pi^{1/2}}{2} (kT)^{3/2} - \left(\frac{\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V.$$

Wir kommen so wieder auf die Beziehung (8a) und die Zustandssumme des idealen Gases Z_{ideal} .

Die durch (12) gegebene Eigenwertverteilung, die mit V proportional anwächst, wird also sozusagen durch das ideale Gasgesetz gefordert. Dabei sind die Eigenwerte im Falle $\epsilon(r) = 0$ sämtlich nicht negativ. Das Vorhandensein der Störung bewirkt nun einerseits das Auftreten der endlich vielen diskreten negativen Eigenwerte, zum andern werden die Eigenwerte im „kontinuierlichen“ Gebiet ein wenig verlagert. Für hohe Eigenwerte läßt sich die Größe dieser Verschiebung mit Hilfe der Störungsrechnung erster Näherung ungefähr ermitteln. Die Eigenfunktionen der ungestörten SCHRÖDINGER Gleichung lauten nämlich:

$$\sqrt{\frac{8}{V}} \sin(\lambda \cdot x) \cdot \sin(\mu \cdot y) \cdot \sin(\nu \cdot z) \quad \text{mit} \quad \lambda^2 + \mu^2 + \nu^2 = \frac{4 \pi^2 m}{h^2} E. \quad (14)$$

Der Faktor $\sqrt{8/V}$ in (14) besorgt die Normierung der Eigenfunktionen, denn der Mittelwert von $\sin^2(\lambda x)$ ist bekanntlich gleich $1/2$, so daß das Normierungsintegral

$$\begin{aligned} & \frac{8}{V} \int \sin^2(\lambda \cdot x) \cdot \sin^2(\mu \cdot y) \cdot \sin^2(\nu \cdot z) dv \\ & \frac{8}{V} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \int dv = 1 \end{aligned}$$

ist. Die Störung erster Näherung des Eigenwertes E ergibt sich nun zu:

$$\Delta E_1 = \frac{1}{V} \int 8 \sin^2(\lambda \cdot x) \cdot \sin^2(\mu \cdot y) \cdot \sin^2(\nu \cdot z) \cdot \epsilon(r) dv. \quad (14a)$$

Ist E so groß, daß λ , μ und ν ihrerseits wieder als so groß angesehen werden dürfen, daß die durch $\sin(\lambda \cdot x)$ bedingten Wellenlängen so klein sind, daß sich $\epsilon(r)$ im Gebiete einer Wellenlänge nur unwesentlich ändert, so kann man in (14a) für $\sin^2(\lambda \cdot x)$ usw. einfach ihre Mittelwerte $1/2$ einsetzen und erhält:

$$\Delta E_1 = \frac{1}{V} \int \epsilon(r) dv. \quad (15)$$

Hier mag man nun für die spätere Ausrechnung für $\epsilon(r)$ nur den negativen Teil oder höchstens den bis zum Moleküldurchmesser σ (siehe Fig. 1) reichenden Teil einsetzen, indem man den Anteil, den das Eigenvolumen der Moleküle zum Virialkoeffizienten beiträgt, mit $(2\pi/3) N_L \sigma^3$ (siehe auch S. 197) einsetzt und dafür das durch das starre Molekül bedingte unendliche Potential im Gebiete $r < \sigma$ für

die Störungsberechnung einfach wegläßt. Die Energiestörung erster Näherung hängt noch nicht von der Masse ab; wohl aber die Energiestörung zweiter Näherung. Diese wird durch

$$\Delta E_2 = \sum_j \frac{|\int \psi_j^* \cdot \varepsilon \cdot \psi \, dv|^2}{E - E_j} \quad (16)$$

geliefert. Da nun gemäß (12) die Eigenwerte für ein größeres m dichter beieinander liegen als bei kleinerem m , ist leicht einzusehen, daß ΔE_2 mit wachsendem m gleichfalls zunehmen muß ($E - E_j$ ist

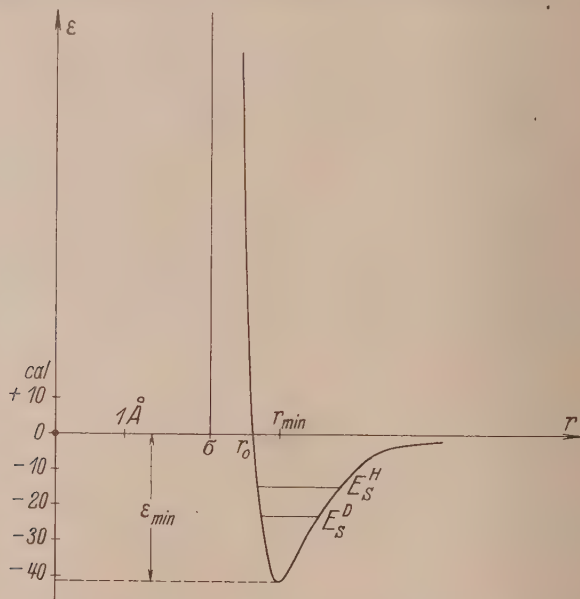


Fig. 1. Potentialkurve zweier aufeinander einwirkender H_2 -Moleküle.

in diesem Falle dem Betrage nach kleiner). Wie im Anhang gezeigt wird, wächst ΔE_2 angenähert mit $m^{-1/2}$ an. Da nun die Zahl der Eigenwerte zwischen E_j und E nach Gleichung (12) mit V und der Zähler in (16) offenbar nach (14) mit $(1/V)^2$ proportional ist, so gilt also auch $\Delta E_2 \sim 1/V$. Man erhält so schließlich

$$\Delta E_2 = \frac{m^{-1/2}}{V} \cdot \beta, \quad (16a)$$

wo β nur von dem Störungspotential ε abhängt und in der Nähe von $E=0$ sicher negativ ist (siehe Anhang).

Als Ergebnis halten wir fest, daß die Eigenwerte im Gebiete des „kontinuierlichen“ Spektrums im Falle schwererer Teilchen in

anderer Weise verschoben werden als im Falle leichterer Teilchen, und daß diese Verlagerung etwa mit $1/V$ proportional geht.

Wir haben also im Gebiete des kontinuierlichen Spektrums letzten Endes denselben Sachverhalt wie im diskreten Spektrum, wo gleichfalls die Eigenwerte für die schweren Teilchen tiefer in der Potentialmulde drin liegen und die Niveaus für verschieden schwere Teilchen sogar gleichfalls in erster Näherung um den Faktor $m^{-1/2}$ auseinanderliegen.

Die Berechnung des Gliedes (10) der Zustandssumme gestaltet sich jetzt wie folgt: Die negativen Energieniveaus liefern den zusätzlichen Anteil

$$\sum_{E_i < 0} g_i e^{-E_i/kT}$$

oder

$$\left(\frac{\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{2}{N_L} \cdot V \left[\frac{N_L h^3}{2(\pi m k T)^{3/2}} \sum_{E_i < 0} g_i e^{-E_i/kT} \right]$$

wenn g_i den Entartungsgrad des Eigenwertes E_i bedeutet, d. h. sie liefern zum zweiten Virialkoeffizienten nach Gleichung (8) den Beitrag:

$$B_{E_i}(T) = -\frac{N_L h^3}{2(\pi m k T)^{3/2}} \sum_{E_i < 0} g_i e^{-E_i/kT}. \quad (17)$$

Der kontinuierliche Teil des Spektrums liefert zu (10) den Beitrag

$$\frac{2\pi m^{3/2}}{h^3} V \cdot \int_{(1/V)(A+m^{-1/2}c)}^{\infty} E^{1/2} e^{-\left[\frac{E}{kT} - \frac{1}{V} \left(\frac{A+m^{-1/2}c}{kT}\right)\right]} dE$$

mit den Abkürzungen $\int \varepsilon(r) dv = -A$ und $\beta = -c^1$). Als untere Grenze muß hier $(1/V)(A+m^{-1/2}c)$ eingesetzt werden, damit die Eigenwerte $E - (1/V)(A+m^{-1/2}c)$, über die integriert wird, alle positiv sind, denn die gemäß $E - (1/V)(A+m^{-1/2}c)$ negativen Eigenwerte werden bereits durch die diskreten Eigenwerte E_i und deren Zustandssumme berücksichtigt. In dieser Näherung erhält man hierfür

$$\frac{2\pi m^{3/2}}{h^3} V e^{(1/V)(A+m^{-1/2}c)/kT} \int_{(1/V)(A+m^{-1/2}c)}^{\infty} E^{1/2} e^{-E/kT} dE. \quad (18)$$

Dies liefert ähnlich wie (13), wenn man noch die Exponentialfunktion vor dem Integral entwickelt:

$$\left(\frac{\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V \left[1 + \frac{1}{V} \left(\frac{A+m^{-1/2}c}{kT}\right) - \frac{2\pi m^{3/2}}{h^3} \cdot V \left[1 + \frac{1}{V} \left(\frac{A+m^{-1/2}c}{kT}\right) \right] \int_0^{(1/V)(A+m^{-1/2}c)} E^{1/2} e^{-E/kT} dE \right]$$

¹⁾ Wir nehmen im folgenden c als praktisch unabhängig von der Energie an.

Das letzte Integral ergibt den Wert

$$\frac{1}{2} \sqrt{\pi} (kT)^{3/2} \left[- \sqrt{\frac{1}{V} \left(\frac{A + m^{-1/2} c}{kT} \right)} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-(1/V)(A + m^{-1/2} c)/kT} \right. \\ \left. + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{(1/V)(A + m^{-1/2} c)/kT}} e^{-x^2} dx \right].$$

Also kommt von dem kontinuierlichen Spektrum in dieser Näherung zu (10) der Beitrag:

$$\left(\frac{\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V \left(1 + \frac{1}{V} \frac{A + m^{-1/2} c}{kT} \right) \left[1 + \sqrt{\frac{1}{V} \frac{A + m^{-1/2} c}{kT}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{(1/V)(A + m^{-1/2} c)/kT} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{(1/V)(A + m^{-1/2} c)/kT}} e^{-x^2} dx \right] \quad (18a)$$

Wie man durch Reihenentwicklung der beiden e -Funktionen erkennt, ist die eckige Klammer, da $\sqrt{\frac{1}{V} \frac{A + m^{-1/2} c}{kT}}$ eine kleine Zahl ist, näherungsweise gleich

$$\left[1 - \frac{2}{3} \left(\frac{1}{V} \frac{A + m^{-1/2} c}{kT} \right)^{3/2} \right]. \quad (19)$$

Die Berechnung der Zustandsgleichung im Anschluß an diesen Teil der Zustandssumme würde offenbar (siehe die Rechnung auf S. 191) eine Gleichung der Form $p \cdot V = kT(1 + B/V + B'/V^{3/2})$ liefern; da wir uns aber nur für das mit $1/V$ variierende Korrektionsglied der Gasgleichung interessieren, können wir von dem zweiten Gliede in (19) hier absehen.

Für den zweiten Virialkoeffizienten bekommen wir dann, wenn wir den durch das diskrete Spektrum bewirkten Anteil hinzunehmen, gemäß (17) und (18a).

$$B(T) = \frac{N_L}{2} \left[- \frac{A + m^{-1/2} c}{kT} - \frac{h^3}{(\pi m kT)^{3/2}} \sum g_i e^{-E_i/kT} + \frac{4\pi}{3} \sigma^3 \right]. \quad (20)$$

Der letzte Term berücksichtigt noch das Eigenvolumen der Moleküle (S. 193).

Gleichung (20) zeigt schon, daß der zweite Virialkoeffizient des schweren Wasserstoffes, da dieser mehr und tiefer gelegene diskrete Niveaus besitzt, und da auch m im ersten Gliede von (20) auftritt, sich von dem des leichten Wasserstoffes unterscheidet. Weiter entnimmt man aber auch aus (20) die Tatsache, daß sich der zweite Virialkoeffizient der Wasserstoffisotope über ein größeres Temperaturgebiet nur mit Hilfe von Exponentialfunktionen darstellen

läßt und nicht in Gestalt einer nach $1/T$ fortschreitenden Potenzreihe. Dies ist aber gerade der früher experimentell gefundene Tatbestand¹⁾.

3. Vergleich mit der klassischen Formel.

Bei der Herleitung des dem kontinuierlichen Eigenwertspektrum entsprechenden Teiles in (20) wurden einige vereinfachende Annahmen gemacht, so daß es wünschenswert erscheint, diesen Teil der Gleichung (20) mit dem entsprechenden Teil, den die klassische Theorie hierfür liefert, zu vergleichen und daraus noch einige wenigstens heuristische Folgerungen zu ziehen.

Wir knüpfen zu diesem Zweck wieder an Gleichung (10) an

$$\frac{1}{h^3} \iint e^{-P_-^2/mkT - \epsilon_{\mu\nu}/kT} dP_- dx_- . \quad (10)$$

In der klassischen Theorie, wo wir den Ort x_- und den Impuls P_- eines Teilchens auseinanderhalten können, dürfen wir getrennt nach dP_- und dx_- integrieren. Dies liefert, da das Integral nach dP_- sich explizit auswerten läßt:

$$\left(\frac{\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \int e^{-\epsilon_{\mu\nu}/kT} dx_- . \quad (21)$$

Ersetzen wir $e^{-\epsilon_{\mu\nu}/kT}$ durch $[1 + (e^{-\epsilon_{\mu\nu}/kT} - 1)]$, so wird das letzte Integral, wenn wir noch beachten, daß ϵ nur von der Entfernung r der Moleküle abhängt

$$\int \dots dx_- = V + 4\pi \int_0^\infty r^2 (e^{-\epsilon(r)/kT} - 1) dr .$$

Wenn wir hier aus dem Integral den Teil mit $r < \sigma$ (σ = Moleküldurchmesser), der dem starren Molekül entspricht, für den also $\epsilon(r) = \infty$ gilt, herausnehmen, kommt an Stelle von (21)

$$\left(\frac{\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \left(1 + \frac{1}{V} \left[4\pi \int_0^\infty r^2 (e^{-\epsilon(r)/kT} - 1) dr - \frac{4\pi}{3} \sigma^3\right]\right), \quad (22)$$

d. h. der zweite Virialkoeffizient wird nach der klassischen Theorie durch

$$B_{\text{klass.}}(T) = \frac{N_L}{2} \left[\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + 4\pi \int_0^\infty r^2 (1 - e^{-\epsilon(r)/kT}) dr \right] \quad (23)$$

gegeben. Die klassische Theorie liefert also bei gleicher Potentialmulde $\epsilon(r)$ keinen Unterschied des zweiten Virialkoeffizienten für schwere und leichte Teilchen.

¹⁾ Siehe SCHÄFER, K., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 96.

Um nun die einzelnen Teile der Quantenformel (20) mit der klassischen Formel (23) vergleichen zu können, ist es noch erforderlich, aus dem Integral in Gleichung (23) den Teil herauszunehmen, der den Zuständen bzw. Stößen mit negativer Relativenergie entspricht, für welche also

$$\frac{(p_{\mu}-p_r)^2}{2m} + \varepsilon(r) = \frac{P^2}{m/2} + \varepsilon \leq 0. \quad (24)$$

gilt. Wir gehen darum noch einmal auf (10) zurück und schreiben das Integral nun in der Form:

$$\frac{1}{h^3} \int \dots = \frac{1}{h^3} \int 4\pi r^2 e^{-\varepsilon(r)/kT} \left(\int 4\pi P_{r-}^2 \cdot e^{-P_{r-}^2/mkT} dP_{r-} \right) dr$$

mit

$$P_{r-}^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2.$$

Im inneren Integral darf nach dP_{r-} nur von 0 bis $\sqrt{-m\varepsilon(r)/2}$ integriert werden, da nach (24) nur diese Werte des Impulses, wenn die potentielle Energie gleich $\varepsilon(r)$ ist, zu einer negativen Gesamtenergie führen. Das äußere Integral nach dr darf aus dem gleichen Grunde nur über den r -Bereich erstreckt werden, für den $\varepsilon(r)$ negativ ist, also von r_0 (siehe Fig. 1) bis ∞ . Wir erhalten so für den Teil, der negativer Gesamtenergie entspricht:

$$\frac{1}{h^3} \cdot \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 e^{-\varepsilon(r)/kT} \left(\int_0^{\sqrt{-m\varepsilon(r)/2}} 4\pi P_{r-}^2 e^{-P_{r-}^2/mkT} dP_{r-} \right) dr.$$

Durch partielle Integration kann man das innere Integral noch einmal in ähnlicher Weise umformen wie das Integral auf S. 195. Wenn man noch die Abkürzung für die Fehlerfunktion einführt:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-x^2} dx = G(w),$$

so erhält man:

$$\left(\frac{\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \left[G\left(\sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}} \right) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}} e^{+\varepsilon(r)/2kT} \right] \cdot e^{-\varepsilon(r)/kT} dr. \quad (25)$$

Die Formel (23) können wir nun in der Weise umschreiben, daß wir in der eckigen Klammer von dem Integral $4\pi \int_0^{\infty} r^2 (e^{-\varepsilon(r)/kT} - 1) dr$ das Integral $\int_{r_0}^{\infty}$ in (25) abziehen und nachher wieder hinzunehmen, man gelangt dann für den Virialkoeffizienten zu folgender Schreibweise:

$$B_{\text{klass.}}(T) = \frac{N_L}{2} \left\{ \frac{4\pi}{3} \sigma^3 + \left[4\pi \int_{\sigma}^{\infty} r^2 (1 - e^{-\varepsilon(r)/kT}) dr \right. \right. \\ \left. \left. + 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 e^{-\varepsilon(r)/2kT} \left(G \left(\sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}} \right) \cdot e^{-\varepsilon(r)/2kT} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}} \right) dr \right] \right. \\ \left. - 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 e^{-\varepsilon(r)/2kT} \left(G \left(\sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}} \right) e^{-\varepsilon(r)/2kT} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}} \right) dr \right\} \quad (26)$$

Diese Formel ist natürlich mit (23) völlig identisch, sie hat jedoch den Vorteil, in dieser Form direkt mit (20) vergleichbar zu sein. Der Ausdruck in der eckigen Klammer ist das klassische Analogon des ersten Gliedes in (20), also des dem kontinuierlichen Spektrum entsprechenden Teiles, den Gliedern des diskontinuierlichen Spektrums von Gleichung (20) entspricht hier das letzte Integral $-4\pi \int_{r_0}^{\infty} \dots$

Der das Eigenvolumen der Moleküle berücksichtigende Term $(4\pi/3)\sigma^3$ ist in beiden Ausdrücken der gleiche. Die Analogie wird sogar noch deutlicher, wenn man den Grenzfall $\varepsilon/kT \ll 1$ ins Auge faßt, dann kann man nämlich ähnlich wie auf S. 196

$$G \left(\sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}} \right) \cdot e^{-\varepsilon(r)/2kT} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{\varepsilon(r)}{2kT}}$$

vernachlässigen und erhält, wenn man im Integral \int_0^{∞} die Exponentialfunktion entwickelt:

$$B(T) = \frac{N_L}{2} \left[\frac{4\pi}{3} \sigma^3 + \frac{1}{kT} \int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2 \varepsilon(r) dr \right],$$

also, wenn wir wieder $\int_{\sigma}^{\infty} 4\pi r^2 \varepsilon(r) dr = -A$ setzen, den gleichen Ausdruck:

$$B = \frac{N_L}{2} \left[\frac{4\pi}{3} \sigma^3 - \frac{A}{kT} \right]$$

wie in (20) mit demselben A -Wert (siehe S. 195).

Da jedoch die klassische Formel die Abhängigkeit von der Masse nicht enthält, ist es zweckmäßig, dieselbe nur mit den von der Masse unabhängigen Gliedern in (20) zu vergleichen.

Der Ausdruck $\frac{N_L}{2} \frac{4\pi}{3} \sigma^3$ ist bei der Ableitung der quantenmechanischen Formel auf S. 196 bereits als Korrektur für das Eigenvolumen nach klassischer Analogie eingeführt worden. Würde man diesen Teil der Wechselwirkungsenergie gleichfalls quantenmechanisch etwa störungsmäßig — behandeln, so würde sich neben dem klassischen

Glieder $(4\pi/3)\sigma^3$ ebenso wie für den $r > \sigma$ entsprechenden Teil der Wechselwirkungsenergie ein von der Masse abhängiges Zusatzglied ergeben, das wir gleichfalls als mit $m^{-1/2}$ proportional ansetzen dürfen¹⁾.

4. Deutung des experimentellen Befundes.

Um die experimentellen Ergebnisse der Messungen mit schwerem und leichtem Wasserstoff im Rahmen unserer theoretischen Überlegungen darzustellen, wollen wir unter Heranziehung der klassischen Formel den störungsmäßig berechneten, dem kontinuierlichen Spektrum entsprechenden Teil der quantenmechanischen Formel verbessern, nämlich in der Weise, daß wir an Stelle der Größe $-A/kT$ in (20) den entsprechenden klassischen Ausdruck von Gleichung (26) einführen. Das von m abhängige Glied in (20) ändern wir jedoch nicht, da es normalerweise nur eine den übrigen Gliedern gegenüber kleine Korrektur darstellt. Wir erhalten somit als Endformel²⁾:

$$B(T) = \frac{N_L}{2} \left\{ \frac{4\pi}{3} \sigma^3 + \left[4\pi \int_0^\infty r^2 (1 - e^{-\epsilon(r)/kT}) dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty r^2 e^{-\epsilon(r)/2kT} \right. \right. \\ \left. \left(G \left(\sqrt{-\frac{\epsilon(r)}{2kT}} \right) e^{-\epsilon(r)/2kT} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{-\frac{\epsilon(r)}{2kT}} \right) dr \right] - \frac{m^{-1/2} C}{kT} \right\} \quad (27) \\ - \frac{h^3}{(\pi m kT)^{3/2}} \sum g_i e^{-E_i/kT} \Bigg\}.$$

Die Massenveränderlichkeit des Eigenvolumens, die hier strenggenommen noch nicht zum Ausdruck kommt, kann man sich jedoch mit in die Konstante C des mit $m^{-1/2}$ proportionalen Gliedes aufgenommen denken, da diese ja auch mit $m^{-1/2}$ geht. Man darf jedoch nicht vergessen, daß die Proportionalität mit $m^{-1/2}$ nur die Störungsrechnung zweiter Näherung berücksichtigt und daß die

¹⁾ In einer Arbeit von UHLENBECK und BETH (Physica (III), 1936, Nr. 8) findet man gerade diesen Einfluß der Masse auf das in den Virialkoeffizienten eingehende Eigenvolumen, allerdings in einer von unserer Behandlungsweise abweichenden Art, behandelt, sie finden in der Tat ein mit $m^{-1/2}$ ansteigendes, quantenmechanisch bedingtes Zusatzglied für das Eigenvolumen. Eine quantenmechanische Behandlung des Virialkoeffizienten findet man auch in einer Arbeit von GROPPER (Physic. Rev. 50 (1936) 963); jedoch eignen sich die angegebenen Formeln noch nicht zu einer direkten numerischen Berechnung.

²⁾ Eine derartige Formel wie (27) mit einem Quantenglied wird von KIRKWOOD (Physik. Z. 33 (1932) 41) angegeben, jedoch ist dieselbe nicht mit (27) identisch und auch auf einem anderen Wege gewonnen. Betreffs der klassischen Theorie des zweiten Virialkoeffizienten siehe: FOWLER, Statistical Mechanics Kap. VIII bis X. In der deutschen Ausgabe dieses Werkes fehlt leider gerade das Kap. X.

höheren Näherungen hierzu noch mit m^{-1} , $m^{-3/2}$ usw. proportionale Zusatzglieder liefern würden, die wir hier einfach vernachlässigen.

Es fragt sich jedoch, ob wir die obige Formel ungeändert auf den schweren und leichten Wasserstoff anwenden dürfen, denn im allgemeinen gibt es irgendwelche Auswahlregeln, welche bei gleichen (ununterscheidbaren) Stoßpartnern die relativen Häufigkeiten der Zustände, deren Eigenfunktionen in den Koordinaten der stoßenden Teilchen symmetrisch sind, zu denen, die in dieser Beziehung antisymmetrisch sind, festlegen. Das Häufigkeitsverhältnis $g_{\text{symm.}} : g_{\text{antisymm.}}$ hängt von dem resultierenden Kernspin der stoßenden Moleküle ab. Dieser ist aber für para- H_2 - und ortho- H_2 -Moleküle verschieden. Das Verhältnis $g_S : g_A$ ist also ein ganz anderes¹⁾, wenn zwei ortho- H_2 -Moleküle zusammenstoßen, als wenn die Stoßpartner zwei para- H_2 -Moleküle sind, ja schließlich existieren für den Zusammenstoß einer para- mit einer ortho-Molekel wegen ihrer generellen Unterscheidbarkeit gar keine Auswahlregeln in diesem Sinne. Da das Verhältnis der ortho- und para- H_2 -Moleküle beim Übergang vom norm.-Wasserstoff zum para-Wasserstoff beträchtlich — nämlich von 3:1 bis zu 0:1 — geändert wird, ändert sich hierbei das Verhältnis der sich beim Stoß symmetrisch verhaltenden Stoßpartner zu den sich antisymmetrisch verhaltenden ebenfalls sehr stark. Das Experiment lieferte jedoch keinen meßbaren Unterschied der Virialkoeffizienten von para- und norm.- H_2 . Dieser Befund ist nur so zu deuten, daß es für die Zustandsgleichung — wenigstens in dem Temperaturgebiet unserer Experimente — praktisch nichts ausmacht, ob man sich nur auf symmetrische oder nur auf antisymmetrische Zustände bei der Bildung der Zustandssumme beschränkt.

Da es nun ebenso viele symmetrische Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung gibt wie antisymmetrische (zwischen zwei „symmetrischen Eigenwerten“ liegt normalerweise ein antisymmetrischer und umgekehrt) und der Abstand eines symmetrischen von seinem benachbarten antisymmetrischen Energieniveau höchstens von der Größe eines Rotationsquants der den Zuständen mit negativer Energie entsprechenden quantisierten H_4 -Molekülen ist, wird, solange kT noch sehr groß gegen dieses Rotationsquant ist²⁾, die Zustandssumme

¹⁾ Nämlich $g_S : g_A = 1 : 0$ für zwei para- H_2 -Moleküle und $g_S : g_A = 5 : 4$ für zwei ortho- H_2 -Moleküle. ²⁾ Das Rotationsquant besitzt (siehe S. 205) eine Größe von 2 bis 4 cal. Die verlangte Bedingung ist also zwischen 23° und 50° K sicher erfüllt.

über die symmetrischen Zustände praktisch gleich der über die antisymmetrischen sein:

$$\sum_{\text{symm.}} e^{-E_s/kT} = \sum_{\text{antisymm.}} e^{-E_a/kT}. \quad (28a)$$

Die Zustandssumme multipliziert sich also bei Beschränkung auf die symmetrischen oder antisymmetrischen Zustände in dem erwähnten Temperaturgebiet mit dem konstanten Faktor 1/2.

Man versteht so, daß die zweiten Virialkoeffizienten von norm.- und para- H_2 keinen nennenswerten Unterschied gegeneinander aufweisen, weil ja infolge der verschiedenen Zusammensetzung dieser Modifikationen nur das Verhältnis der beim Stoß durch eine symmetrische Eigenfunktion beschriebenen Partner zu denen durch eine antisymmetrische Eigenfunktion beschriebene geändert wird. Wegen (28a) gilt dann aber für die Zustandssumme Z mit großer Annäherung

$$Z(\text{para-}H_2) = \text{const} \cdot Z(\text{norm.-}H_2).$$

Wie aber aus den Ausführungen von S. 191 hervorgeht, hat ein konstanter Faktor in der Zustandssumme keinen Einfluß auf die Gestalt der Zustandsgleichung, da diese durch eine logarithmische Differentiation aus jener hervorgeht. Es können sich also die Virialkoeffizienten beider Modifikationen praktisch nicht unterscheiden. Bei extrem tiefen Temperaturen dürfte jedoch Gleichung (28a) nicht mehr gültig bleiben, so daß dann ein Unterschied der Zustandsgleichungen der beiden Modifikationen resultierte. Wegen des in diesem Temperaturgebiet praktisch verschwindenden Dampfdruckes des Wasserstoffes entzieht sich jedoch der zweite Virialkoeffizient dann der experimentellen Bestimmung.

Den gleichen Sachverhalt haben wir auch beim schweren Wasserstoff, nur daß hier wegen seiner größeren Masse das dem quantisierten VAN DER WAALSSchen Molekül D_4 entsprechende Rotationsquant nur halb so groß ist wie beim leichten Wasserstoff, so daß ein Effekt im zweiten Virialkoeffizienten zwischen norm.- und ortho- D_2 in dem experimentell untersuchten Temperaturgebiet noch weniger zu erwarten ist als beim H_2 .

Wir dürfen also in dem vorliegenden Temperaturgebiet Gleichung (27) ungeändert auf die beiden Wasserstoffisotope anwenden. Die in (27) auftretenden Integrale können wir vorerst einmal eliminieren, indem wir die Differenz der Virialkoeffizienten von D_2 und H_2 bilden:

$$B_{D_2} - B_{H_2} = \frac{N_L}{2} \left\{ (m_{H_2}^{-1/2} - m_{D_2}^{-1/2}) \frac{C}{kT} - \frac{h^3}{(\pi m_{D_2} k T)^{3/2}} \sum g_i e^{-E_i^{D_2}/kT} + \frac{h^3}{(\pi m_{H_2} k T)^{3/2}} \sum g_i e^{-E_i^{H_2}/kT} \right\}.$$

Setzen wir hier für m_{H_2} und m_{D_2} die Werte der Molekülmassen der Wasserstoffisotope ein, so erhalten wir für die Ausdrücke:

$$N_L h^3 / 2 (\pi m k)^{3/2},$$

die Zahlenwerte 1558 für H_2 und 552 für D_2 . An Stelle von (27) erhalten wir dann, wenn noch $\frac{N_L}{2} (m_{H_2}^{-1/2} - m_{D_2}^{-1/2}) \frac{C}{k}$ in eine Konstante Γ zusammengezogen wird:

$$B_{D_2} - B_{H_2} = \frac{\Gamma}{T} - \frac{552}{T^{3/2}} \sum g_i e^{-E_i^{D_2}/kT} + \frac{1558}{T^{3/2}} \sum g_i e^{-E_i^{H_2}/kT}. \quad (28)$$

Zur ungefähren Bestimmung der Lage und Zahl der diskontinuierlichen Energieniveaus E_i gehen wir zunächst auf die von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ¹⁾ angegebene die zwischenmolekularen Kräfte des kristallisierten H_2 beschreibende Potentialkurve zurück, welche an ihrer tiefsten Stelle einer Dissoziationsenergie von etwa 500 cal (pro Mol) entspricht. Da nun die Kristallstruktur des festen Wasserstoffes nach KEESOM, SMEDT und MOOY²⁾ eine hexagonale dichteste Kugelpackung ist, hat im Kristall jedes Wasserstoffmolekül zwölf Nachbarmoleküle. Wegen der annähernden Additivität der Molekular- und Gitterkräfte wird darum die Wechselwirkung zweier isolierter Wasserstoffmoleküle durch eine etwa zwölfmal kleinere Potentialmulde, d. h. durch eine solche von 40 bis 50 cal Tiefe beschrieben. Die Lage des Minimums der Potentialkurve, die man nahezu mit dem gegenseitigen Abstand zweier Nachbarmoleküle des Kristalls gleichsetzen kann, ergibt sich aus dem Molvolumen des Wasserstoffes und der Kristallstruktur als in einem gegenseitigen Abstand von 3,4 Å gelegen. Die Nullpunktsenergie des schweren Wasserstoffes liegt nun im Kristall nach CLUSIUS und BARTHOLOMÉ etwa 210 cal über dem Potentialminimum³⁾, die Nullpunktsschwingung eines Moleküls im Gitter des festen Wasserstoffes ist weiterhin näherungsweise als eine Schwingung eines dreidimensionalen harmonischen Oszillators aufzufassen, die Nullpunktsschwingung eines der quantisierten Doppelmoleküle im Gasraum dagegen als die eines

¹⁾ CLUSIUS und BARTHOLOMÉ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 237. ²⁾ KEESOM, SMEDT und MOOY, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 209d. ³⁾ CLUSIUS und BARTHOLOMÉ, loc. cit.

linearen Oszillators; die zugehörigen Energien werden sich also näherungsweise wie

$$3 h \nu_k / 2 \quad \text{und} \quad h \nu_l / 2$$

verhalten, wenn ν_k und ν_l die Frequenzen der entsprechenden Schwingungen im Kristall und Doppelmolekül sind. Wir wenden nun für ν die Oszillatorformel

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{b}{M}}$$

an, wo b die Kraftkonstante der HOOKESchen Kraft ist und M die reduzierte Masse. Letztere ist für das Doppelmolekül im Gasraum gleich der halben Masse eines einzelnen Wasserstoffmoleküls (wegen $M_r = 1/2 \cdot M$, siehe S. 189), für das Molekül im Kristall aber gleich der Masse des Wasserstoffmoleküls selbst, da die Masse der übrigen Moleküle des Kristalls zusammen gegen die des gerade betrachteten schwingenden Moleküls praktisch unendlich groß ist, so daß nach

$$\frac{1}{M_{\text{red.}}} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{\infty}$$

$M_{\text{red.}} = M_1$ resultiert. Die Kraftkonstante ist nun für das Doppelmolekül im Gasraum nach obigen Bemerkungen zwölfmal kleiner als die im Kristall, so daß also für ν_k und ν_l angenähert gilt:

$$\nu_k : \nu_l = \sqrt{\frac{12}{M}} : \sqrt{\frac{1}{M/2}} = \sqrt{6}.$$

Für die Nullpunktsenergien E_k und E_l gilt dann näherungsweise:

$$E_k : E_l = 3\sqrt{6} \approx 7^{1/2}.$$

Also ergibt sich für E_l bei Beachtung von $E_k = 210$ cal ein Wert, der um 25 bis 30 cal oberhalb des Potentialminimums gelegen ist. Ebenso erhält man für die Nullpunktsenergie des leichten Wasserstoffes, wenn man beachtet, daß diese im festen Zustande um 90 cal höher liegt¹⁾ als die des schweren Wasserstoffes, ein um etwa 12 cal höher gelegenes Niveau. Berücksichtigen wir die Muldentiefe von 40 bis 50 cal, so erhalten wir jetzt für die Energieniveaus wenn wir die Energie nicht vom Minimum, sondern von der Dissoziationschwelle aus zählen, die Werte

$$E_0^{D_2} \approx -17 \text{ cal}$$

$$E_0^{H_2} \approx -5 \text{ cal}.$$

Diese beiden Niveaus liegen jedoch mit denen des Kristalls verglichen relativ höher in der Potentialmulde, so daß sich ihre Anharmonizität noch stärker bemerkbar machen wird als bei Wasser-

¹⁾ CLUSIUS und BARTHOLOMÉ, loc. cit.

stoff im festen Zustand. Da bei anharmonischen Potentialkurven die Schwingungsniveaus im allgemeinen tiefer in der Potentialmulde gelegen sind als bei reinem harmonischen Potential, so wird man zweckmäßig die eben gefundenen Niveaus noch ein wenig herabdrücken müssen, da die obigen Überlegungen betreffs des Verhältnisses von ν_k und ν_l auf der Annahme der strengen Harmonizität beruhten, etwa so, daß die Differenz der beiden Niveaus statt 12 cal nur noch 9 bis 10 cal beträgt, da das höher gelegene Niveau des leichten Wasserstoffes stärker durch die Anharmonizität beeinflusst wird. Man gelangt so durchaus in Anlehnung an die Ergebnisse von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ, zu den folgenden vorläufigen Werten der Nullpunktsenergien:

$$E_0^{D_2} \approx -23 \text{ cal}$$

$$E_0^{H_2} \approx -14 \text{ cal.}$$

Die übrigen Niveaus des diskontinuierlichen Energiespektrums sind nun leicht zu finden, denn reine Schwingungsniveaus werden nicht mehr in der Potentialmulde enthalten sein, da das Nullpunktsquant schon zu hoch liegt, wohl aber gibt es noch einige Rotationsschwingungsniveaus. Für den in der Energieformel des quantisierten starren Rotators auftretenden Faktor

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{8 \pi^2 M_{\text{red.}} r^2} \quad (29)$$

erhält man mit $r = 3.4 \text{ \AA}$, wenn man die Energie noch auf ein Mol bezieht und in cal mißt:

$$\alpha^H \approx 4 \text{ cal}$$

$$\alpha^D \approx 2 \text{ cal.}$$

Man erhält so die Niveaus:

$$\begin{array}{ll} E_{\text{rot}}^H \approx n(n+1) \cdot 4 \text{ cal} & [(2n+1)\text{-fach entartet}] \\ E_{\text{rot}}^D \approx n(n+1) \cdot 2 \text{ cal} & [(2n+1)\text{-fach entartet}]. \end{array} \quad (30)$$

Der leichte Wasserstoff besitzt demnach nur noch bei -6 cal ein 3-fach entartetes Rotationsschwingungsniveau, der schwere Wasserstoff jedoch noch ein 3-fach entartetes bei -19 cal , ein 5-fach entartetes bei -11 cal und noch ein 7-fach entartetes in der Nähe der Dissoziationsschwelle. Obgleich bei $n=3$ sich für E_{rot}^D nach (30) 24 cal ergeben, so wird man doch hier mit einem etwas kleineren Wert rechnen dürfen, da man bei dieser genau genommen für r in (29) wegen der Anharmonizität einen größeren Wert einzusetzen hätte, wodurch E_{rot} verkleinert wird. Wir dürfen also für den schweren Wasserstoff etwa bei -3 cal noch ein Rotationsschwingungsniveau annehmen. Gehen wir nun mit diesen Niveaus in Gleichung (28) ein,

indem wir vorläufig das erste mit $1/T$ proportionale Glied weglassen, so erhalten wir für die Differenz der B -Werte von leichtem und

Tabelle 1.

Differenz der Virialkoeffizienten von D_2 und H_2 nach der Theorie.

T°	$(B_{D_2} - B_{H_2})_I$ cm ³ /Mol	$(B_{D_2} - B_{H_2})_{II}$ cm ³ /Mol	$(B_{D_2} - B_{H_2})_{\text{beob.}}$ (cm ³ /Mol)
23	— 32 ₀	— 23 ₀	— 24 ₄
30	— 19 ₉	— 13 ₀	— 12 ₃
35	— 15 ₁	— 9 ₂	— 8 ₀
40	— 12 ₁	— 7 ₃	— 6 ₆
45	— 10 ₂	— 5 ₆	— 5 ₄

schwerem Wasserstoff die in der zweiten Spalte von Tabelle 1 angegebenen Werte. Den Proportionalitätsfaktor des mit $1/T$ abnehmenden Gliedes können wir hier nicht genau bestimmen, da er in sehr komplizierter Weise von der Gestalt der Potentialmulde und den Eigenfunktionen der SCHRÖDINGER-Gleichung (11) abhängt; seine ungefähre Größe können wir aber aus der Arbeit von UHLENBECK und BETH¹⁾ entnehmen, die den Einfluß dieses Quantengliedes für den Fall absolut starrer Kugelmoleküle genauer durchgerechnet haben. Die Abschätzung zeigt, daß dieses Glied bei 20° abs. für die Differenz der beiden Virialkoeffizienten etwa 10 cm³/Mol ausmachen wird. Die in der dritten Spalte wiedergegebenen Werte sind nun unter der Voraussetzung berechnet, daß dies vorher vernachlässigte Glied bei 23° abs. genau 9 cm³/Mol betrage. Die so erzielte Übereinstimmung mit den in der letzten Spalte angegebenen experimentell gefundenen Werten²⁾ ist befriedigend.

Schluß.

Die in der früheren Arbeit gefundenen experimentellen Ergebnisse konnten unter der Annahme, daß die beiden Wasserstoffisotope die gleiche Potentialkurve besitzen und daß nur die Energieniveaus infolge ihrer verschiedenen Masse verschieden tief in der Potentialkurve liegen, in befriedigender Weise gedeutet und näherungsweise berechnet werden. Dabei konnten sogar betreffs der Gestalt der Potentialkurve und der Lage der Nullpunktniveaus die Ergebnisse über die zwischenmolekularen Kräfte der Wasserstoff-

¹⁾ UHLENBECK und BETH, loc. cit., S. 740. ²⁾ Siehe: SCHÄFER, K., Der zweite Virialkoeffizient. Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 99.

isotope im festen Aggregatzustand aus den Untersuchungen von CLUSIUS und BARTHOLOMÉ direkt verwendet werden. Selbstverständlich gelingt eine ebenso gute Beschreibung unserer Versuchsergebnisse, wenn man die oben angegebenen Energieniveaus um ein wenig verschiebt; das ganze Bild der Potentialkurve und seiner Niveaus wird dadurch jedoch nur in geringfügiger Weise beeinflusst. Durch Fig. 1, in der die oben gegebenen Nullpunktsniveaus eingezeichnet sind, wird demnach die Potentialkurve der Wasserstoffisotopen mit derjenigen Genauigkeit wiedergegeben, die aus dem bisherigen experimentellen Befund mit den eben verwandten Mitteln zu erreichen ist.

Anhang.

Wir beweisen noch die Proportionalität von ΔE_2 mit $m^{-1/2}$; zu diesem Zweck gehen wir auf Gleichung (16) zurück und bedenken, daß die zu einem Eigenwert E gehörigen Eigenfunktionen der ungestörten SCHRÖDINGER-Gleichung die Gestalt:

$$\frac{c_1}{\sqrt{V}} \sin(c_2 m^{1/2} E^{1/2} \cdot x)$$

mit zwei Konstanten c_1 und c_2 besitzen, wobei wir von der Abhängigkeit von y und z absehen. $\psi_j \cdot \psi$ läßt sich dann als Summe bzw. Differenz zweier Sinusfunktionen

$$\frac{c_3}{\sqrt{V}} \sin(c_4 m^{1/2} \cdot x)$$

darstellen, wo in c_4 noch die Abhängigkeit von E_j und E enthalten ist. Das Integral

$$\int \varepsilon \cdot \sin(c_4 m^{1/2} x) dv$$

ist nun proportional dem zu $c_4 \cdot m^{1/2}$ gehörigen FOURIER-Koeffizienten der FOURIER-Entwicklung bzw. der FOURIER-Integraldarstellung von ε . Die Funktion ε läßt sich aber als Superposition einer mit e^{-ar} variierenden Abstoßungskraft und einer mit r^{-6} abnehmenden VAN DER WAALS-schen Attraktionskraft schreiben; die FOURIER-Koeffizienten c_n solcher Funktionen nehmen aber ungefähr mit $1/n^2$ ab¹⁾. Unser Entwicklungskoeffizient wird demnach mit $(1/Vm)^2 = 1/m$ abnehmen. Wenn wir die Abhängigkeit der Eigenfunktionen von V mit beachten, wird nunmehr der Zähler des Ausdruckes (16) etwa proportional zu $1/V^2 m^2$. Da weiterhin nach (12) die Zahl der Eigenwerte in der

¹⁾ Siehe: COURANT und HILBERT, Methoden der mathem. Physik, Bd. I. Kap. II, § 5 und S. 70.

Umgebung von E_j , d. h. die Zahl der Glieder der Summe (16) in der Nähe dieses Eigenwertes mit $m^{3/2} \cdot V$ zunimmt, erhalten wir schließlich die Proportionalität:

$$\Delta E_2 \sim m^{-1/2} / V$$

also die gewünschte Beziehung (16a).

Für kleine Eigenwerte wird der Proportionalitätsfaktor sicher negativ, da dann wegen $E_j > E$ auch der Nenner von (16) durchweg negativ ist. Bei großen Eigenwerten treten auch positive Terme in der Summe (16) auf, so daß unter Umständen selbst die Entscheidung über das Vorzeichen eine eingehendere Untersuchung erforderte. Die Größe dieses Faktors hängt natürlich von $\varepsilon(r)$ ab; da aber selbst die Proportionalität mit $m^{-1/2}$ nur eine angenäherte ist, mag eine eingehendere Diskussion dieses Faktors hier unterbleiben.

Herrn Prof. EUCKEN möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und manch fördernde Diskussion danken.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über Kristallstruktur und Molekülbau von CJ_4 und CBr_4 .

Von

H. Mark.

(Eingegangen am 27. 9. 37.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ haben C. FINBAK und O. HASSEL eine Neubestimmung der Kristallstruktur von CJ_4 und CBr_4 durchgeführt und dabei Elementarkörper gefunden, die mit älteren Messungen²⁾ des Verfassers in Widerspruch stehen.

Im Jahre 1924 wurden im Anschluß an den damals wogenden Streit um die Struktur des Pentaerythrit im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie mehrere symmetrisch substituierte Methanderivate untersucht, wobei besonders die Größe und Symmetrie der als Kristallmolekül anzusprechenden Gruppe sowie die innermolekularen Abstände von Interesse waren. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden damals kurz publiziert; aus äußeren Gründen ist die ausführliche Mitteilung der Daten leider unterblieben.

Da mir jetzt weder die damals untersuchten Präparate noch die erhaltenen Diagramme zur Verfügung stehen, kann ich einen eingehenden Vergleich mit den neuen Meßergebnissen der Herren FINBAK und HASSEL leider nicht durchführen, ich zweifle aber gar nicht daran, daß die unter Verwendung der modernen experimentellen Methoden und Erfahrungen über den Aufbau organischer Kristalle erhaltenen Resultate der Herren FINBAK und HASSEL gegenüber meinen damaligen ersten Versuchen zur Aufstellung eines Strukturbildes den Vorzug verdienen. Die von mir vorgeschlagenen Elementarkörper erweisen sich als zu klein, wurden auf Grund relativ weniger beobachteter Interferenzen errechnet und sind nicht in der Lage, die große Zahl der von FINBAK und HASSEL aufgefundenen Reflexe zu erklären. Ich möchte mich daher hinsichtlich der Dimensionen der Elementarkörper den Ausführungen der Herren FINBAK und HASSEL durchaus anschließen.

¹⁾ FINBAK, C. u. HASSEL, O., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 301. ²⁾ MARK, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1820.

Vielleicht darf aber in diesem Zusammenhang doch darauf hingewiesen werden, daß die für den Chemiker besonders interessanten Punkte der damaligen Untersuchung durch die neue Vermessung der beiden Gitter keine wesentliche Veränderung erfahren haben. Beide Stoffe zeigen im Kristall ein regulär bzw. fast regulär tetraedrisches Molekül. Auch die seinerzeit aus den Bildern errechneten Atomabstände $C-Br$ und $C-J$ sind von den neuen nicht allzuweit entfernt (vgl. Tabelle 1); sicherlich sind aber die Werte der Herren FINBAK und HASSEL erheblich verlässlicher und daher an Stelle der alten zu setzen.

Tabelle 6.

Atomabstand in Å	MARK 1924	FINBAK und HASSEL 1937
$C-Br$	2.1 — 2.4	1.93 ± 0.02
$C-J$	2.2 — 2.5	2.12 ± 0.02

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

Berichtigung

zu der Arbeit:

„Über die Gitterstörungen, Teilchengrößen und den Wärmehalt
von pyrophorem Eisen“

von R. FRICKE, O. LOHRMANN und W. WOLF, Z. physik. Chem. B **37** (1937) 60.

Auf S. 71 der Arbeit ist nach der Korrektur ein Exponent verschoben worden. Es muß dort in Zeile 2 von unten statt $(\overline{u'_x} + \overline{u''_x})$ heißen $(\overline{u'_x} + \overline{u''_x})^2$.

Fünzig Jahre

Zeitschrift für physikalische Chemie

Von MAX BODENSTEIN

Das Jahr 1937 darf nicht zu Ende gehen, ohne daß wir des Jubiläums gedenken, das es für die Zeitschrift für physikalische Chemie bedeutet. Am 15. Februar 1887 wurde das erste, am 27. Dezember 1887 das letzte Heft des ersten Bandes ausgegeben, sie kann also heute auf ein fünfzigjähriges Bestehen zurückblicken.

Diese fünfzig Jahre sind aber gleichzeitig, wenigstens in gewissem Sinne, die ersten fünfzig Jahre des gesamten Wissensgebietes, das wir — ob sehr glücklich oder nicht, ist in den letzten Jahren mehrfach erörtert worden — als Physikalische Chemie bezeichnen. Sicherlich sind lange vorher die Probleme bearbeitet worden, die wir ihrem Gebiet heute einordnen. Gab es doch ursprünglich keine Scheidung zwischen Physik und Chemie. Aber auch nachdem eine solche ziemlich klar vollzogen war, hat man sich stets mit der Erforschung des Grenzgebietes beschäftigt. Berzelius hat die chemische Bindung auf elektrische Anziehung zurückgeführt, und seine Betrachtungen über Katalyse haben ein zweites höchst modernes Gebiet der physikalischen Chemie zum erstenmal systematisch erörtert, zu dessen zahlenmäßiger Behandlung dann Wilhelmy 1850 in seiner Messung der Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion den ersten Schritt ausführte. Betrachtungen über elektrische Leitfähigkeit wie über die Grundlagen der chemischen Wirkung des Lichtes hat bald nach 1800 Grothus

II

angestellt, Forschungen über Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung sind kaum jünger als die Feststellung definierter Zusammensetzung der chemischen Stoffe selbst. Die erste Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik auf chemische Reaktionen hat Hess 1840 gebracht — noch ehe der Satz allgemein von J. R. Meyer ausgesprochen war — und 1869 hat Horstmann seine klassische Berechnung eines chemischen Gleichgewichts vom Standpunkt der Thermodynamik veröffentlicht.

Aber eine Zusammenfassung dieser und mancher benachbarter Arbeitsrichtungen gab es bis vor fünfzig Jahren nicht. Die hat erst Ostwald erreicht durch sein Lehrbuch, das 1886 abgeschlossen wurde, und durch die Gründung der „Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre“, für die er als Mitherausgeber und ersten Mitarbeiter van 't Hoff, und als weitere Mitarbeiter die Mehrzahl der damals in diesem Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie arbeitenden Forscher zu gewinnen wußte. Und in diesem Sinne ist das Jubiläum unserer Zeitschrift zugleich ein Jubiläum unserer Wissenschaft.

Daß beide sich nebeneinander und miteinander so entwickeln konnten, wie es geschehen ist, dazu war freilich mehr nötig als die organisatorische Zusammenfassung der Publikationen in Originalarbeiten und Referaten, die Ostwald in jenen Jahren in so ausgezeichneter Weise durchzuführen verstand. Die Jahre um 1887 brachten die Theorie der Lösungen von van 't Hoff und damit die Ausdehnung der Gasgesetze und all ihrer Anwendungen auf die verdünnten Lösungen, sie schenkten uns die Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius, die die Abweichungen der Elektrolytlösungen von den Gesetzen der verdünnten Lösungen verstehen lehrte und über das ganze Gebiet der unzähligen Messungen der Leitfähigkeit

und der ohne sie unverständlichen Hittorfschen Überführungszahlen Klarheit brachte, und sie lieferten uns in der Theorie der osmotischen Stromerzeugung von Nernst eine anschauliche Vorstellung von dem Wesen der galvanischen Elemente, für die nun die freien Ionen eine ebenso bedeutsame Rolle spielten wie in Arrhenius' Darstellung für den osmotischen Druck und die elektrische Leitfähigkeit.

Diese drei grundlegenden Entdeckungen schufen die leitenden Gedanken für drei große Arbeitsgebiete und brachten diesen damit reichste Befruchtung. Aber die auf einem Gebiet gewonnenen neuen Erkenntnisse bleiben ja niemals auf dieses beschränkt, sie übertragen sich auf benachbarte und auf fernere Gebiete der Forschung. So hat seit 1887, dank dieser drei großen gedanklichen Leistungen und dank andererseits der organisatorischen Zusammenfassung der an sie anschließenden Arbeiten, eine ganz ungewöhnlich lebhafte Entwicklung der physikalischen Chemie eingesetzt, und so ist diese heute neben anorganischer und organischer Chemie, und neben der heute mehr und mehr sich klärenden Biochemie ein gleich bedeutungsvoller Zweig der gesamten Chemie, ja ein grundlegender, der alle anderen durchdringt.

Das im einzelnen zu schildern, soll hier nicht versucht werden. Aber wenn wir des Jubiläums unserer Zeitschrift gedenken wollen, so mußte dabei auch des Zusammenhangs gedacht werden, den ihre Entwicklung mit der gesamten Entwicklung unserer Wissenschaft besitzt. Dieser unmittelbare Zusammenhang hat sich naturgemäß in der Folge gelockert. In den ersten Bänden der Zeitschrift finden wir den Niederschlag so gut wie aller Zweige der Forschung des Gebiets, vielfach in Form unmittelbarer Mitteilungen aus fast allen Laboratorien, in denen diese Forschung gepflegt wurde, mindestens aber in Form der ausgezeichneten knappen, kritischen und damit wieder die Forschung anregenden Referate Ostwalds.

IV

Hierfür einzelne Beispiele zu bringen, ist unmöglich, fast alle in diesen Bänden vereinigten Abhandlungen zeigen in gleichem Maße die Beteiligung aller damals wissenschaftlich arbeitenden Völker und die Verbreitung auf alle Gebiete der physikalischen Chemie. Man müßte geradezu die Inhaltsverzeichnisse der ersten Bände abdrucken, um das zu illustrieren.

Aber in dem Maße, wie sich die Forschung räumlich ausdehnte, wie sie intensiver wurde, und wie ihre einzelnen Gebiete sich deutlicher herauschälten, haben sich naturgemäß auch neue Sammelstellen für ihre Ergebnisse entwickelt, und letzten Endes sind die Publikationen physikalisch-chemischen Inhalts aus den Zeitschriften, die vor 1887 solche brachten, auch niemals verschwunden. So gibt es heute Zeitschriften für einzelne Sonderzweige, Elektrochemie, Kolloidchemie und Ähnliches, Zeitschriften des Gesamtgebiets, die in England, den Vereinigten Staaten, in Frankreich, in Rußland, in Japan erscheinen, und „rein chemische“ oder „rein physikalische“ Zeitschriften, oder Zeitschriften wissenschaftlicher Gesellschaften, die neben anderen Gebieten das der physikalischen Chemie intensiv pflegen. Das ist eine natürliche Folge des Erblühens unseres Wissenschaftszweiges, zu dessen Grundlegung unsere Zeitschrift wesentlich beigetragen hat.

Deren Entwicklung hat sich andererseits auch nicht ohne Rückschläge vollzogen. Den ersten Jahren voll Sturm und Drang, in denen wir gelegentlich recht kräftige Auseinandersetzungen zwischen den Vorkämpfern der „neuen Richtung“ und den „alten“ Chemikern und Physikern finden — eine Kontroverse wird z. B. von Ostwald mit einer Abhandlung geschlossen, deren zornsprühender Titel einfach lautet: „Exner und Tuma“, und es ließen sich manche weiteren Beispiele ähnlicher Art anführen —, folgen Zeiten ruhiger Entwicklung. Die Zahl der jährlichen Bände wächst 1890 auf zwei, 1894 auf drei,

später wechseln drei, vier und gelegentlich fünf; einzelne Jubelbände geben der allseitigen Verehrung für die Gefeierten Ausdruck — 1899 für van 't Hoff, 1903 für Ostwald, 1909 für Arrhenius; der oft recht streitbare Ton der ersten Jahre ist geglättet, aus dem schmalen schäumenden Wildbach ist ein ruhiger breiter Strom geworden. Mit dieser Veränderung parallel geht ein Rückgang der eigenen Mitarbeit Ostwalds; die Abhandlungen seiner Schüler ersetzen weitgehend die von ihm selbst gezeichneten, ebenfalls vertreten ihn allmählich die Schüler in den Referaten, die schließlich 1906 ganz aufhören. Auch an der Redaktion beteiligen sich ungefähr von der gleichen Zeit an die Schüler — Luther, Drucker — zum Teil in maßgebender Weise.

Diese ganze Entwicklung ist, abgesehen von dem Erlahmen des persönlichen Interesses Ostwalds, eine natürliche und durchaus erfreuliche. Die Zeitschrift hatte den Zweck, für den sie zunächst geschaffen war, erfüllt, sie hatte die Forschung im Gebiet der physikalischen Chemie gesammelt und maßgebend gefördert und war nun neben anderen Organen an dem ruhigen Ausbau des Lehrgebäudes beteiligt.

Krieg und Nachkriegsjahre haben hier wie in vielen anderen Gebieten eine schwere Störung hervorgerufen. Der Umfang ging außerordentlich stark zurück (die Jahreszahl 1917 fehlt vollkommen in der Reihe der Bände). Auch der Rückgang der Qualität war bei manchen Abhandlungen, und zwar gerade bei den längsten, sehr erheblich. Ganz besonders ungünstige Umstände, z. B. die Behinderung des Herausgebers durch den Heeresdienst dürften an dieser katastrophalen Entwicklung schuld sein.

Die Lage der Zeitschrift hat sich dann aber bald wieder gebessert, insbesondere seit 1920 mit dem 94. Band ein neuer Verlag und bald danach ein erweiterter Redaktionsstab ihre Pflege übernommen hatten. Andererseits folgte der Verödung der Laboratorien in der letzten

Kriegszeit eine gesteigerte Aktivität der Forschung, nicht nur in Deutschland, sondern wohl in der ganzen Welt. Die Zeitschrift blühte schnell wieder auf, insbesondere nachdem 1928 unter abermaliger Vermehrung des Herausgeberkollegiums eine Scheidung in zwei parallel laufende Abteilungen stattgefunden hatte, von denen die eine den Gebieten: Chemische Thermodynamik, Kinetik, Elektrochemie, Eigenschaftslehre, die andere der Chemie der Elementarprozesse und dem Aufbau der Materie gewidmet ist. Die Scheidung ist vollzogen worden, um der unter den Benutzern der Zeitschrift allmählich eingetretenen Scheidung in solche mehr chemischer und solche mehr physikalischer Arbeitsrichtung Rechnung zu tragen. Aber so wie es schwer ist, diese letzte Unterscheidung im Einzelfalle vorzunehmen, so ist es nicht leicht und oft unmöglich festzustellen, ob eine Abhandlung der einen oder der anderen Abteilung zugewiesen werden muß. Hat die Scheidung wohl in mancher Hinsicht Gutes gewirkt, so ist sie doch niemals ganz ohne Nachteile gewesen.

Die ungeheure wissenschaftliche Produktion der Jahre um 1930 hat allen Zeitschriftleitern — und allen Zeitschriftkäufern — Sorge bereitet. Sie war, so kraß das auf den ersten Blick erscheinen mag, teilweise eine Folge der Arbeitslosigkeit, die bei uns, aber auch sonst in der Welt, herrschte. Die jungen Leute, die nach Abschluß von Doktorarbeit und Studium keine Anstellung fanden, benutzten die erzwungene Muße, um, meist durch Stipendien wirtschaftlich einigermaßen gesichert, sich in weiterer wissenschaftlicher Arbeit auszubilden. So verfügten die akademischen Lehrer über eine ungewöhnliche Zahl junger Mitarbeiter, und die wissenschaftliche Produktion und damit der Umfang der wissenschaftlichen Zeitschriften unseres Gebiets nahm einen ungewöhnlichen Umfang an, so daß zwischen Herstellern und Verbrauchern der letzteren regelrechte Abmachungen getroffen werden

mußten, um Produktion und Aufnahmemöglichkeit in Einklang zu bringen.

Die Beseitigung der Arbeitslosigkeit und der dadurch bedingte Rückgang der wissenschaftlichen Veröffentlichungen hat diese Schwierigkeiten beseitigt, und wenn heute unsere Zeitschrift in beiden Abteilungen mit sieben bis acht Bänden, 200 bis 250 Bogen, jährlich sich zwar immer noch ein wenig über dem Vorkriegsstand hält — vier Bände des Umfanges von 1914 hatten auch fast genau 200 Bogen —, so ist das doch ein Umfang, der dem Umfang der heutigen physikalischen Chemie und dem Blühen der einzelnen Zweige ihrer Forschung durchaus angemessen ist, zumal sie ja, ganz im Sinne des Begründers der Zeitschrift, keineswegs nur den Platz für Veröffentlichungen deutscher Forscher darstellt, sondern in gleichem Umfange etwa Abhandlungen aus einer großen Reihe anderer Länder bringt.

Wenn wir also heute, nach fünfzigjährigem Bestehen der Zeitschrift für physikalische Chemie dankbar der Männer gedenken, die sie ins Leben gerufen und zur Blüte geführt haben, wenn wir mit einer gewissen Befriedigung daran zurückdenken, daß es gelungen ist, sie nach tiefem Sturz wieder aufzurichten, so können wir, Verlag und Herausgeber, aber auch versprechen, daß wir uns redlich bemühen werden, *parta tueri*. So mögen der Zeitschrift — und unserer geliebten Wissenschaft — weitere fünfzig Jahre gesegneter Entwicklung beschieden sein!

Hat die Lebensdauer von Gasionen einen Einfluß auf ihre chemische Wirksamkeit?

Von

Paul Günther und Luise Holzapfel.

(Eingegangen am 11. 10. 37.)

Wasserstoffknallgas sowie Ammoniak wurden durch Zusatz von Xenon für Röntgenstrahlen sensibilisiert. Die bei der Bestrahlung auftretenden chemischen Umsätze (H_2O -Bildung bzw. H_2 -Bildung aus dem NH_3 -Zerfall) wurden mikrochemisch bestimmt. Die Versuche ergaben die gleichen Ausbeuten je Ionenpaar, gleichgültig ob die Ionen schnell nach ihrer Bildung rekombinieren konnten oder ob sie erst nach einer gewissen Laufstrecke im Sättigungsstrom herauselektrolysiert wurden. In diesen beiden Fällen war die mittlere Lebensdauer der Gasionen um mindestens eine Zehnerpotenz verschieden. Ein Einfluß der Lebensdauer auf die chemische Wirksamkeit besteht also nicht. Die beiden Beispiele sind so gewählt, daß in dem einen Falle das Endprodukt und in dem anderen das Ausgangsprodukt das größere Dipolmoment besitzt. In beiden Fällen ist der erzielte Umsatz mit einer Abnahme der freien Energie verbunden.

Von MUND¹⁾ ist theoretisch die Möglichkeit erörtert worden, daß die chemische Wirksamkeit der Gasionen von ihrer Lebensdauer abhängig sein könnte, und KEATH BREWER²⁾ hat die gleiche Annahme zur Deutung seiner Befunde über die Wasserbildung in der Glimmentladung herangezogen. Die Frage nach einem Einfluß der Lebensdauer ist aus folgendem Grunde bedeutungsvoll. Es sprechen gewisse Gründe dafür, daß die Ionen jedenfalls in manchen Fällen schon vor ihrem Entladungs- oder Rekombinationsakt andere Moleküle aktivieren. Rein vom experimentellen Standpunkt wird diese Annahme gestützt durch Beobachtungen von GÜNTHER und HOLM³⁾ über die Beweglichkeit von Ionen in Chlorknallgas. Wenn nun die Ionen während ihrer Lebenszeit aktivierend wirken, erscheint es auch möglich, daß ihre Verweilzeit in dem reaktiven Gasgemisch für die Größe des chemischen Effektes von Einfluß ist. Von GÜNTHER und HOLM wurden auch Überlegungen angestellt, wann ein solcher Einfluß der Lebensdauer möglich ist und wann nicht. Aus den Gedankengängen der LINDSchen „Cluster“-Theorie heraus wurde die Frage des Platzwechsels der Moleküle zwischen dem „Cluster“ und dem Außenraum

¹⁾ W. MUND, Les actions chimiques des rayons alpha en phase gazeuse. Paris 1935. S. 43. ²⁾ K. BREWER und P. D. KUECK, J. physic. Chem. **38** (1934) 889. ³⁾ P. GÜNTHER und K. HOLM, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 407.

erörtert. Für einen solchen Platzwechsel ist, abgesehen von thermischen Schwankungen, dann die Möglichkeit gegeben, wenn das Dipolmoment oder die Polarisierbarkeit der Moleküle der Ausgangsstoffe größer ist als das Dipolmoment oder die Polarisierbarkeit der bei dem chemischen Umsatz entstandenen Moleküle. Da diese Bedingung im Falle der Chlorknallgasreaktion nicht erfüllt ist, müßte hier eine Blockierung der Ionen durch den gebildeten Chlorwasserstoff eintreten und eine Steigerung der chemischen Wirkung durch eine Verlängerung der Lebensdauer der Ionen unmöglich sein. Die vorliegenden Experimente sprechen dafür, daß hier auch kein Einfluß der Verweilzeit besteht. Aus dem gleichen Grunde wie bei der Chlorknallgasreaktion müßte auch bei der durch Ionen angeregten Wasserbildung die Lebensdauer der Ionen ohne Einfluß sein. Aber gerade für diesen Fall ist ein solcher Einfluß von KEATH BREWER zur Deutung seiner Befunde über die chemischen Umsetzungen in der Glimmentladung als möglich betrachtet worden. Wenn nun aber auch in einem andersartigen Fall, bei dem das Reaktionsprodukt das kleinere Dipolmoment besitzt und somit ein Platzwechsel möglich ist, ein Einfluß der Lebensdauer ausbleibt, so wäre dies wohl im Rahmen der „Cluster“-Theorie nicht leicht mit der Annahme zu vereinen, daß auch hier die Ionen während ihrer Lebensdauer wirksam sind. Bei dieser unklaren Sachlage erschien es zweckmäßig, besondere Versuche über den Einfluß der Lebensdauer anzustellen. Das Ergebnis war, daß ein Einfluß der Lebensdauer niemals nachzuweisen war.

Die Versuche wurden so angeordnet, daß die in dem reaktiven Gas durch Röntgenstrahlen erzeugten Ionen einmal über eine längere Wegstrecke im Sättigungsstrom herauselektrolysiert wurden und im Gegenfall ohne Anlegen eines äußeren Feldes dem Prozeß der schnellen Rekombination überlassen wurden. Als reaktives Gas wurde einmal Wasserstoffknallgas verwandt — unmittelbar im Anschluß an die genannten Erörterungen KEATH BREWERS — und als weiteres Beispiel, bei dem anders als bei der Wasserbildung das Ausgangsprodukt das große Dipolmoment besitzt, der Zerfall von Ammoniak.

Neuerdings wird von LUNT¹⁾, von EYRING, HIRSCHFELDER und TAYLOR²⁾ und von LUNT und EMELEUS³⁾ eine andere Auffassung

¹⁾ R. W. LUNT, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1691. ²⁾ H. EYRING, HIRSCHFELDER und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics **4** (1936) 570. 479, ³⁾ R. W. LUNT, und K. G. EMELEUS, Nature **137** (1936) 404.

über das Zustandekommen der chemischen Wirkungen vertreten, als sie in der „Cluster“-Theorie enthalten ist. Hiernach kommt die chemische Wirksamkeit keinesfalls allgemein der Entladung der Ionen zu, und der angeführte Versuch von GÜNTHER und HOLM erscheint gut verständlich. Indem überhaupt den elektrostatischen Feldern der Ionen keine Bedeutung für den chemischen Anregungsakt beigemessen wird, läßt sich nach dieser Auffassung auch die Einflußlosigkeit der Lebensdauer in jedem Fall verstehen.

Versuchsordnung.

Das Bestrahlungsgefäß war ein Glaszylinder von etwa 400 cm^3 Inhalt (20 cm lang), der an einer Stelle der Grundfläche zu einem dünnen Röntgenfenster¹⁾ aufgeblasen war. Die Röntgenstrahlung (HADDING-Röhre, Mo-Antikathode, etwa 40 kV und etwa 14 mA) hatte nach dem Durchtritt durch das Glasfenster eine effektive Wellenlänge von ungefähr 0.77 Å^2). Den anzuregenden Gasen wurde so viel Xenon beigemischt, daß je nach dem Fülldruck etwa 70 bis 90 % der Strahlung absorbiert wurden. In dem Gefäß befanden sich zwei große Elektroden (etwa $12 \times 2 \text{ cm}^2$) aus sehr dünnem Silbernetz, die nur an den Durchführungen befestigt waren. So konnten die im Gasraum entstandenen Ionen durch Anlegen von Spannung in einem Sättigungsstrom heraus elektrolysiert werden. Es erwies sich als praktisch unerheblich für die chemische Ausbeute, ob die Elektroden durch starke Ausblendung vor Röntgenstrahlen geschützt wurden oder von den Randstrahlen des Bündels getroffen wurden. Die Elektrodenspannung wurde im allgemeinen von Anodenbatterien abgenommen. — Zwischen Bestrahlung und Analyse lag meistens eine Zeit von 12 Stunden.

Wasserbildung.

Das in der üblichen Weise hergestellte trockene Knallgasgemisch wurde in den verschiedenen Versuchen mit 195 bis 300 mm Xenon vermischt (Gesamtdruck etwa 700 mm). Eine experimentelle Schwierigkeit bestand in der Bestimmung der sehr kleinen Wassermengen, die auch nach 10- bis 30stündiger Bestrahlung nur zu erwarten

¹⁾ Vgl. W. W. CALVERT, *Physic. Rev.* **36** (1930) 1619. S. GÖTZKY und P. GÜNTHER, *Z. physik. Chem. (B)* **26** (1934) 380. ²⁾ Vgl.: P. GÜNTHER und H. LEICHTER, *Z. physik. Chem. (B)* **34** (1936) 445.

waren. Im Anschluß an Angaben von EMICH¹⁾ wurde folgende mikrochemische Methode verwandt: Das nach der Bestrahlung etwa 100 γ H_2O enthaltende Gemisch (etwa 400 cm³) wurde durch eine U-förmige, mit Alkohol-Kohlensäure gekühlte Kapillare sehr langsam (während 3 bis 4 Stunden) hindurchgesaugt; so wurde zunächst alles Wasser in der Kapillare niedergeschlagen²⁾. Dann wurde die Kapillare in größerem Abstand von dem gekühlten Teil abgeschmolzen. An ihrer tiefsten Stelle in der Mitte des U-Bogens befand sich ein zu einer Spitze ausgezogener, viel dünnerer und ganz dünnwandiger kapillarer Ansatz von etwa 0.5 mm lichtem Durchmesser. Das nach dem Fortnehmen der Kühlung flüssig gewordene Wasser wurde durch kräftiges Zentrifugieren (etwa 20 Minuten lang) in diesen Ansatz hineingeschleudert. Das dort angesammelte Wassertröpfchen konnte bei 400facher Vergrößerung unter einem Okularmikrometer volumetrisch ausgemessen werden.

Es ließ sich zeigen, daß bei scharfer Trocknung der Füllgase über P_2O_5 keine Spur Wasser erkennbar wurde, und daß bei Bestrahlungsversuchen bei genau gleicher Wiederholung befriedigend reproduzierbare Wassermengen erhalten wurden. Zwischen zwei Versuchen wurde das Reaktionsgefäß stets 16 Stunden lang an der Hochvakuumpumpe ausgepumpt, damit die unvermeidlich zurückbleibenden Spuren von Adsorptionswasser nicht die Versuchsergebnisse in unreproduzierbarer Weise verfälschen konnten. Wiederholt wurde kontrolliert, ob die in das Reaktionsgefäß eingebrachten Füllgase ohne Röntgenbestrahlung auch mikrochemisch wasserfrei wieder herauskamen. Es wurden auch mit dem gleichen negativen Ergebnis, Blindversuche ausgeführt, bei denen ohne Röntgenbestrahlung an den Elektroden 30 Stunden lang 1000 Volt Spannung angelegt waren.

Die entscheidenden Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten. In den ersten vier Spalten sind die angewandten Gasdrucke verzeichnet, in der 7. Spalte stehen die wirklich gemessenen Wassermengen in Milligramm und in der 8. Spalte die daraus berechnete Anzahl der jeweils in 1 Sekunde gebildeten Wassermoleküle, wobei das Absorptionsvermögen des Gasgemisches einheitlich auf einen Xenongehalt von 290 mm reduziert worden ist. Der Absorptionskoeffizient des Xenons wurde zu 53.8 [μ/ρ bei 0.77 Å] angenommen.

¹⁾ FR. EMICH, Mikrochemisches Praktikum. 1931. (Wir danken Herrn Dozent D. SCHRÖER für den Hinweis auf diese Methode.) ²⁾ Dahinter wurde mit flüssiger Luft das Xenon ausgefroren, das stets wieder verwandt wurde. Die Ausfrierkapillare für das Wasser war durch Schmelzstellen eng mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Hinter ihr wurden Schliffe und Hähne verwandt (Apiezonfett), mit deren Hilfe das Reaktionsgefäß von den Zuführungen abgenommen und frei bewegt werden konnte.

Tabelle 1. Wasserbildung ($T = \text{etwa } 25^\circ$).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	P_{H_2}	P_{O_2}	P_X	P	Dauer	H_2O geb.	Moleküle H_2O geb. je sec ber. auf 290 mm X	Span- nung a. d. Elek- troden	Filterung Alumi- nium
	mm	mm	mm	mm	Std.	mg			
1	254	155	283	692	30	$3.05 \cdot 10^{-1}$	$0.94 \cdot 10^{14}$	keine	—
2	301	151	300	752	20	$1.98 \cdot 10^{-1}$	$0.91 \cdot 10^{14}$	keine	—
3	264	157	231	652	10	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$0.99 \cdot 10^{14}$	1000 V	—
4	255	154	196	605	10	$1.37 \cdot 10^{-1}$	$1.45 \cdot 10^{14}$	540 V	—
5	266	134	302	702	20	$0.98 \cdot 10^{-1}$	$0.44 \cdot 10^{11}$	keine	0.5 mm Al
6	275	138	272	685	10	$0.39 \cdot 10^{-1}$	$0.37 \cdot 10^{14}$	820 V	0.5 mm Al

In der vorletzten Spalte sind die an die Elektroden gelegten Spannungen verzeichnet. Bei Versuch 5 und 6 befand sich vor dem Röntgenfenster ein Aluminiumfilter von 0.5 mm Dicke, so daß infolge der schwächeren Bestrahlung die Umsätze hier geringer wurden. Die Versuche, bei denen die Ionen herauselektrolysiert wurden, und die, bei denen es nicht geschah, stimmen innerhalb der Fehlergrenzen eindeutig überein. Das verhältnismäßig starke Herausfallen des Versuches 4 ist sicherlich zum Teil durch Schwankungen der HADDING-Röhre hervorgerufen worden, zum Teil aber durch die wirkliche Ungenauigkeit der Methode. Die Übereinstimmung der Versuche 1 bis 3 ist zufällig besonders gut.

Es wurde auch versucht, einen Anschluß an die von SCHEUER¹⁾ bei der Ionisation mit Alphastrahlen ermittelte Ionenausbeute der Knallgasreaktion zu finden. Beim Versuch 6 mit der durch Filterung geschwächten Röntgenstrahlung wurde die Stärke des zwischen den Elektroden fließenden Ionenstromes zu $1.6 \cdot 10^{-6}$ mA ermittelt. Aus der je Sekunde gebildeten Wassermenge ergibt sich dann die Bildung von 3.2 Wassermolekülen je Ionenpaar. Der Wert stimmt mit dem von SCHEUER¹⁾ gefundenen (3.7) befriedigend überein.

NH_3 -Zersetzung.

Bei dem ebenfalls mit Xenon sensibilisierten NH_3 -Zerfall bestand die Schwierigkeit wieder in der Ermittlung der äußerst geringen Mengen der Zerfallsprodukte gegenüber dem Ausgangsprodukt (etwa $10^{-3}\%$ H_2 in $NH_3 + \text{Xenon}$). Als zweckmäßig und obendrein experimentell bequem erwies sich ein Verfahren, bei dem NH_3 und

¹⁾ O. SCHEUER, C. R. Acad. Sci. Paris **159** (1914) 423.

Xenon sowie der gebildete Stickstoff mit flüssigem Wasserstoff in einer Falle ausgefroren wurden. Der Druck des überstehenden Wasserstoffes wurde mit einem MacLeod gemessen, mit dem das früher gebrauchte Reaktionsgefäß verschmolzen war. Nach dem frischen Einfüllen der Gase in die scharf ausgepumpte Apparatur war kein Wasserstoffdruck nach dem Ausfrieren nachzuweisen. Bei der NH_3 -Zersetzung durch Röntgenbestrahlung wurden anfangs offensichtlich zu kleine, schlecht reproduzierbare H_2 -Ausbeuten gefunden, die sich aber bei mehrfacher Wiederholung der Versuche einem gut reproduzierbaren Grenzwert näherten. Offenbar wurde zunächst etwas H_2 im Reaktionsgefäß wahrscheinlich am meisten durch die vom NH_3 merklich angegriffenen Silberelektroden — adsorbiert. Dem Eintritt der Sättigung entsprach dann der Beginn der gut reproduzierbaren Versuche. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung liegt in folgendem:

Durch Messung des beim Anlegen von Spannung an die Elektroden übergehenden Sättigungsstromes konnte die Ionenausbeute bestimmt werden. Diese war bei den ersten nicht reproduzierbaren Versuchen sehr niedrig, während nach dem Einstellen des reproduzierbaren Grenzwertes sich Wasserstoffausbeuten in Übereinstimmung mit dem von WOURTZEL¹⁾ ermittelten Werten ergaben, nämlich M/N zu etwa 1. Durch erneutes Auspumpen des Gefäßes auf etwa 10^{-5} mm konnte immer wieder das Auftreten zu kleiner Wasserstoffausbeuten herbeigeführt werden. Als vergleichbar wurden nur Versuche betrachtet, die mit der gleichen Füllung durch wiederholtes Ausfrieren nach wiederholter Bestrahlung ohne dazwischenschiebendes Auspumpen gemacht sind.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 entsprechend wie früher in Tabelle 1 verzeichnet. Die zu vergleichenden Zahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Versuche zeigen, daß auch hier keine Abhängigkeit der chemischen Ionenausbeute von der Lebensdauer der Ionen besteht.

Daß die chemischen Ausbeuten hier um 2 Zehnerpotenzen niedriger sind als bei den Versuchen mit Knallgas, liegt hauptsächlich daran, daß die Röntgenstrahlung bei Versuch 1 bis 4 durch einen schmalen Spalt ausgeblendet wurde, so daß sie die Elektroden nur noch eben am Ende streifte. So ließ sich der Sättigungsstrom bequem messen. Da außerdem die chemische Ionenausbeute hier etwa

¹⁾ E. WOURTZEL, *Le Radium* **11** (1919) 289, 332. Vgl. auch: S. C. LIND, *The Chemical Effects of Alpha Particles and Electrons* 1928. S. 109.

Tabelle 2. Ammoniakzerfall.

Druck: 347 mm NH_3 ; 255 mm Xenon. $t \approx$ etwa 25°.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Dauer Std.	Druck- zunahme H_2 beob. mm	Gebildete Moleküle H_2 sec	Ionen- strom- stärke in A	M/N bezogen auf zerf. NH_3	Span- nung a. d. Elek- troden	Ausblendung und Filterung
1	20	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{12}$	—	—	keine	Spalt + 0.5 mm Al
2	20	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{12}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	0.9	920 V	" + 0.5 " "
3	10	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$0.79 \cdot 10^{12}$	—	—	keine	" + 0.5 " "
4	10	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{12}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	1.0	920 V	" + 0.5 " "
5	8	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.51 \cdot 10^{12}$	—	—	keine	0.5 " "
6	8	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$6.92 \cdot 10^{12}$	$10.5 \cdot 10^{-7}$	1.0	900 V	0.5 " "

viernmal niedriger war als bei der Wasserbildung und der Xenondruck auch etwas niedriger, passen die Versuche dieser Tabelle quantitativ zu den Versuchen 5 und 6 der Tabelle 1 mit der gleichen Filterung. Bei der Berechnung von M/N (Zahl der zerfallenen NH_3 -Moleküle durch Zahl der Ionenpaare) mußte berücksichtigt werden, daß ein gewisser Teil des Wasserstoffes bei der Druckmessung sich in dem Ausfrieransatz bei sehr tiefer Temperatur befand.

Abschätzung der mittleren Lebensdauer der Ionen.

Die mittlere Lebensdauer der Ionen bei den beiden Versuchsanordnungen läßt sich abschätzen. Da bezüglich der M/N -Werte gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren besteht, können auch diese für die Schlußfolgerung herangezogen werden.

Bei der Einstellung des Sättigungsstromes ist die mittlere Lebensdauer gleich der Zeit, die die Ionen gebrauchen, um den halben Elektrodenabstand zu durchlaufen. Schätzt man die Beweglichkeit der vorliegenden Ionen auf etwa 1 cm/sec für eine Feldstärke von 1 Volt/cm, so beträgt beim Anlegen der verwendeten Elektrodenspannungen die Laufzeit über 2 cm Größenordnungsmäßig $1 \cdot 10^{-2}$ sec.

Bei den Rekombinationsversuchen ist die mittlere Lebensdauer aus der Ionisierungsstärke q (der Anzahl der je Kubikzentimeter und Sekunde erzeugten Ionenpaare) und dem Rekombinationskoeffizienten α nach der Formel¹⁾

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{q\alpha}}$$

¹⁾ Vgl.: E. SCHWEIDLER, Handbuch der Experimentalphysik XIII. Tl. 1. Leipzig 1929. S. 25.

zu berechnen. Der Wert von α kann zu $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ angenommen werden. Zur Abschätzung eines Höchstwertes von t gelangt man durch eine Annahme über die Ionisierungsstärke. Die Messung des Sättigungsstromes bei den Versuchen über die Wasserbildung ergab, daß etwa ein Drittel soviel Ionenpaare als Wassermoleküle gebildet werden. Demnach beträgt z. B. bei den Versuchen 1 bis 4 die Zahl der insgesamt gebildeten Ionenpaare etwa $3 \cdot 10^{13}$. Schätzt man das Volumen des ausgeleuchteten Kegels zwischen den Elektroden auf etwa 100 cm^3 und verteilt man die Ionen gleichmäßig über diesen Raum, — was zu einem Höchstwert führt —, so erhält man eine Ionisierungsstärke von $3 \cdot 10^{11}$ Ionen je Sekunde und demnach t zu 0.0014 Sekunden, also um 1 Zehnerpotenz kleiner als bei den Versuchen mit Ionenstrom. Bei den Versuchen mit Filtrierung (Nr. 3 bis 12)¹⁾ ist t nur etwa um den Faktor $1/2 = 1.4$ verschieden.

Diese Abschätzung ergibt aber einen erheblich zu hohen Wert, weil infolge der starken Absorption der Strahlung und ihrer Divergenz die Ionenbildung keineswegs gleichmäßig in dem ganzen Strahlenkegel erfolgt, sondern überwiegend in dessen vorderem Teil, was wegen der Erhöhung der Konzentration zu einer Erniedrigung der mittleren Lebensdauer führt. Der hintere Teil stellt nur etwas wie einen toten Raum dar. Nun nimmt die mittlere Lebensdauer mit abnehmender Ionisierungsstärke zwar langsam zu, nämlich mit $1/\sqrt{q}$, aber die Intensität, die die Ionisierung verursacht, nimmt mit der Eindringungstiefe viel schneller ab, nämlich schneller als quadratisch wegen der Divergenz und der Absorption. So stellen die für die Rekombinationsversuche geschätzten mittleren Lebensdauern sicher nur Höchstwerte dar, und der Unterschied gegenüber der Lebensdauer bei der Erhaltung des Sättigungsstromes beträgt mehr als 1 Zehnerpotenz. Obendrein ist die Verteilung der Einzelfälle an diesem Mittelwert in beiden Fällen ganz verschieden.

Bei den Versuchen anderer Autoren mit α -Strahlen liegen die Bedingungen für die Rekombination erheblich komplizierter und wohl weniger sicher quantitativ erfaßbar. In der schmalen geradlinigen Ionisationskolonne eines α -Partikels treten extrem hohe Ionendichten auf, und dementsprechend erfolgt die Rekombination jedenfalls besonders schnell. Eine gleichmäßige Nacherzeugung von Ionen gibt es

¹⁾ Bezüglich der Ionisierungsstärke bei den Ammoniakversuchen ist der auf S. 216 angeführte Vergleich mit den Knallgasversuchen bedeutungsvoll.

in der Kolonne nicht. Nach einer Abschätzung¹⁾ beträgt die mittlere Lebensdauer der von einem α -Partikel erzeugten Ionen etwa $3 \cdot 10^{-5}$ sec. Da bei der Beziehung der chemischen Ausbeuten auf die Anzahl der Ionenpaare (M/N) bei unseren Versuchen mit Röntgenstrahlen sich der gleiche Wert ergeben hat wie bei der Ionisierung mit α -Strahlen, so ist auch dies ein Beweis, daß die chemische Aktivierung, sofern sie durch Ionen hervorgerufen wird, durch deren Lebensdauer nicht beeinflusst wird.

Erörterung.

Der Versuch, die Unabhängigkeit der chemischen Wirksamkeit der Ionen von der Lebensdauer mit dem Befund der Aktivität während der Lebensdauer durch die Vorstellung einer Blockierung in Einklang zu bringen, wird durch diese neuen Feststellungen widerlegt und ebenso eine Theorie nach Art der von MUND²⁾ versuchsweise erörterten Form. Beim Ammoniakzerfall ist das Dipolmoment des Ausgangsstoffes groß: $1.5 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. cm³⁾. Allerdings ist der Ammoniakzerfall insofern kein genaues Gegenbeispiel zur Wasserbildung, als er endotherm ist — in bezug auf die Wärmetönung und erst recht in bezug auf den zu überschreitenden Energieberg, aber die von den Ionen anzuregende Reaktion verläuft doch auch hier durchaus in der Richtung der Affinität. Die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff ist unter unseren Versuchsbedingungen um Größenordnungen größer als der beobachtete Umsatz des durch Ionen angeregten Zerfalls. Schon WOURTZEL⁴⁾ stellt beim Ammoniakzerfall, den er bei verschiedenen Temperaturen untersucht hat, ausdrücklich fest, daß sich die Ionen in bezug auf die Kinetik der Reaktion keinesfalls wie Katalysatoren verhalten, und in unseren Versuchen tun sie es auch insofern nicht, als ihre Verweilzeit in dem reaktiven Gas ohne jeden Einfluß ist. Setzt man die potentielle Energie eines Ionenpaares in Beziehung zu der Ausbeute des endothermen Umsatzes, so ergibt sich, daß weniger als 5% davon in chemische Energie verwandelt werden; das ist viel weniger als in anderen Fällen⁵⁾.

¹⁾ Umgerechnet nach Angaben bei W. MUND (loc. cit., S. 15). ²⁾ W. MUND, loc. cit., S. 43. ³⁾ H. E. WATSON, Proc. Roy. Soc. London **117** (1927) 43. Zitiert nach: N. W. SIDGWICK, Dipolmoments, London, S. XI. — Vgl. die Ausführungen auf S. 2. ⁴⁾ E. WOURTZEL, Le Radium. Extrait XI (1919), Heft September/Oktober, S. 17. ⁵⁾ Vgl. die Zusammenstellung der Ionenausbeuten bei der Zersetzung der Halogenwasserstoffe bei W. MUND (loc. cit., S. 24).

Dem Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Herrn Prof. Dr. JOHANNES STARK, danken wir ergebenst für die Überlassung von flüssigem Wasserstoff.

Der Gesellschaft von Ländes Eismaschinen (Höllriegelskreuth), insbesondere Herrn Dr. POLLITZER, danken wir bestens für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeit durch die Überlassung größerer Mengen von Xenon.

Die Arbeit wurde ermöglicht durch ein Stipendium der I. G. Farbenindustrie, wofür wir ihr zu großem Dank verbunden sind.

Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmimetallischen Legierungen ($Cu_{2-x}Se$)¹⁾. I.

Von

H. Reinhold und H. Möhring.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 37.)

1. Die spezifische Leitfähigkeit von halbmimetallischen Legierungen der Zusammensetzung $Cu_{1.96}Se$, $Cu_{1.80}Se$, $Cu_{1.73}Se$ und $Cu_{1.60}Se$ wurde im Temperaturgebiet von $+350^{\circ}$ bis $-180^{\circ}C$ gemessen. Eine im Gebiet tiefer Temperaturen auftretende Temperaturhysterese der Leitfähigkeit wurde untersucht.

2. Die Thermokraft der Ketten $Pt|Cu_{2-x}Se$ wurde im Temperaturgebiet von 0° bis $350^{\circ}C$ gemessen.

3. Diffusionsmessungen ergaben für die Konstante der Ausbreitungsdiffusion abnorm hohe Werte. Die gemessenen Höchstwerte betrugen bei $450^{\circ}C$ etwa $50\text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$, bei Zimmertemperatur etwa $0.2\text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$.

4. Aus der Richtung der Differentialthermoketten $Cu_{2-x_1}Se - Cu_{2-x_2}Se$ und aus der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit und der Ionenbeweglichkeit wird auf Defektleitung sowohl der Elektronen als auch der Cu -Ionen geschlossen. Es wird ferner geschlossen, daß der Überschuß der negativen Komponente durch Bildung von Leerstellen im Teilgitter der Kationen und von Elektronen-Defektstellen zu deuten ist. Dagegen führen die hohe spezifische Leitfähigkeit und der negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (metallische Leitfähigkeit) zu der Annahme, daß die Leitungselektronen zu einem wesentlichen Teil als Überschußelektronen vorhanden sind.

Die Schwermetallverbindungen, über die in dieser und in einer Reihe späterer Arbeiten berichtet werden soll — in erster Linie die halbmimetallischen Legierungen des Silbers und Kupfers mit Schwefel, Selen und Tellur —, nehmen bezüglich ihres Verhaltens bei Elektrizitätsleitung und Diffusion zwischen den salzartigen Verbindungen auf der einen Seite und den Metallen, intermetallischen Verbindungen und echten Metallegierungen auf der anderen Seite eine ausgesprochene Übergangsstellung ein.

Wie bei den rein elektrolytisch leitenden salzartigen Verbindungen ist die Beweglichkeit der einen Ionenart, hier der Ag^+ und Cu^+ Ionen, vor der der anderen Ionenart stark bevorzugt²⁾. Die Absolutwerte der Metallionenbeweglichkeiten sind besonders in den Hoch

¹⁾ Dissertation der Ludwigs-Universität zu Gießen, eingereicht am 15. Oktober 1937 bei der Philosophischen Fakultät.

²⁾ Vgl. z. B. C. TURANDT, Handbuch der Experimentalphysik XII/1.

temperatur- (α -) Modifikationen, ähnlich wie beim rein elektrolytisch leitenden α -AgJ, α -CuBr und α -CuJ, bei geringem (positiven) Temperaturkoeffizienten ganz außergewöhnlich hoch, während die Anionen praktisch unbeweglich sind. Dieses bisher schwer verständliche Verhalten hat durch die Strukturuntersuchungen von LESTER W. STROCK¹⁾ (α -AgJ) und P. RAHLFS²⁾ (α -Ag₂X und α -Cu₂X; X = S, Se, Te) eine gleichartige Erklärung gefunden. Danach besteht das Gitter dieser Verbindungen aus einer kubisch-körperzentrierten (α -AgJ, α -Ag₂S und α -Ag₂Se) bzw. kubisch-flächenzentrierten (α -Ag₂Te, α -Cu₂S und α -Cu₂Se) Packung der Anionen, über deren Lücken sich sämtliche Kationen bzw. ein Teil von ihnen wahllos verteilen, ohne diese jedoch voll zu besetzen. Das eigentliche, die Stabilität des Kristalls bedingende Gitter besteht also aus Teilchen gleicher Ladung (Anionen), in seinen nur teilweise besetzten Hohlräumen sind die Kationen, ohne selbst ein geordnetes Gitter zu bilden, über „Leerstellen“ nahezu frei beweglich. In den bei tiefen Temperaturen bestehenden (β -, γ -) Modifikationen ist die Beweglichkeit meist erheblich herabgesetzt, weil hier auch die Kationen in ein normales Gitter eingeordnet sind, aus dem sie unter Aufwand erheblich größerer „Ablösungsarbeit“ für Elektrizitätsleitung und Diffusion aktiviert werden.

Mit den Metallen und Metallegierungen sind die halbmimetallischen Legierungen in erster Linie durch ihre hohe elektrische Gesamtleitfähigkeit (10^2 bis $10^4 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) verwandt, die wie die der Metalle einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt. Über die Art der Elektrizitätsleitung, insbesondere die des α -Ag₂S, als des bisher am ausführlichsten untersuchten Vertreters dieser Stoffgruppe, hat eine lebhafte Diskussion stattgefunden. Sie hat mit der von verschiedenen Seiten übereinstimmend getroffenen Feststellung fast ausschließlicher Elektronenleitung (vgl. auch weiter unten) einen vorläufigen Abschluß gefunden³⁾. Ferner hat die quantitative Untersuchung des Mechanismus der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen (Anlaufvorgang) zu dem Ergebnis geführt⁴⁾, daß die Diffusion in

¹⁾ L. W. STROCK, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441; bezüglich der Verbindungen Ag₂HgJ₄ und Cu₂HgJ₄ vgl. auch: A. A. KETELAAR, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 327 und Z. Kristallogr. (A) **87** (1934) 436. ²⁾ P. RAHLFS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 157. ³⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 42; (B) **23** (1933) 469. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 22. ⁴⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25; (B) **32** (1936) 447. H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 78. H. REINHOLD und H. SEIDEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 499.

diesen Phasen in einer gleichzeitigen Wanderung von Elektronen und Metallkationen besteht. Die genannten Verbindungen sind daher als „gemischte Leiter“ zu bezeichnen, deren elektrolytische Leitfähigkeit, obwohl sie absolut genommen einen hohen Wert besitzt, durch die um mehrere Zehnerpotenzen höhere elektronische Leitfähigkeit überlagert wird.

Für die Charakterisierung der hier behandelten Schwermetallverbindungen ist ferner die Feststellung von Bedeutung, daß für sie, ähnlich wie für die intermediären Kristallarten binärer metallischer Systeme, das stöchiometrische Grundgesetz nicht, oder doch nur als Grenzesetz gültig ist. Je nach den angewandten Mengenverhältnissen der Komponenten Me und X können, z. B. durch Synthese im Schmelzfluß oder auch in fester Phase, homogene Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung, z. B. $Me_{1.95}X$, erhalten werden. Ihr Existenzbereich nimmt je nach der Wahl des negativen Elementes, z. B. in der Reihenfolge $Ag_2S \rightarrow Ag_2Se \rightarrow Ag_2Te$, zu. Die Verbindungen der Zusammensetzung Me_2X besitzen also, anders ausgedrückt, die Fähigkeit, die elektronegative Komponente X in zum Teil recht erheblicher Konzentration ($Me_{2-x}X$) in homogener fester Phase zu lösen. Auf der Seite des Metalls dagegen wird das Existenzgebiet der homogenen festen Phase durch die Verbindungen von praktisch stöchiometrischer Zusammensetzung (Me_2X) begrenzt.

Diese Fähigkeit der halbmetalischen Legierungen, in homogenen Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung zu existieren, ist nicht nur für den Mechanismus der Bildung dieser Verbindungen aus den Elementen¹⁾ von großer Bedeutung, sie bietet zugleich auch die Möglichkeit zur Untersuchung der Diffusionsgeschwindigkeit und des LUDWIG-SORET-Effektes in diesen homogenen Phasen, ohne daß, wie sonst üblich, die Verwendung eines Fremdstoffes als „Indikator“ erforderlich wäre. Sie gestattet es schließlich auch, ähnlich wie bei den flüssigen Legierungen, eine normale Elektrolyse dieser festen halbmetalischen Legierungen durchzuführen und so die Überführungszahlen der Metallionen experimentell zu bestimmen.

¹⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, Z. Elektrochem. **39** (1933) 227. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 22. C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25. H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 178. H. REINHOLD und H. SEIDEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 499.

Nachfolgend teilen wir zunächst das Ergebnis unserer Untersuchungen über das System Kupfer—Selen mit, und zwar:

Messungen zur Bestimmung

1. der elektrischen Leitfähigkeit,
2. der Thermokraft,
3. der Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion.

In der unmittelbar folgenden Arbeit von H. REINHOLD und H. SEIDEL wird berichtet über die Bestimmung:

4. der elektrolytischen Überführungszahlen,
5. der Fremddiffusion,
6. des LUDWIG-SORET-Effektes.

Die zu den Untersuchungen benutzten Präparate wurden durch Synthese aus den Elementen in hochevakuierten Glas- bzw. Quarzgefäßen hergestellt. Es ist dabei infolge der großen Bildungsgeschwindigkeit (Anlaufgeschwindigkeit) nicht notwendig, die Temperatur bis über den Schmelzpunkt der Verbindungen zu steigern. Auch die Präparate nichtstöchiometrischer Zusammensetzung lassen sich aus dem Metall und dampfförmigem Selen direkt in fester Phase in vollkommen gleichmäßiger Konzentration gewinnen, da die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen in diesen Phasen ungewöhnlich groß ist (vgl. weiter unten). Zur Herstellung der Präparate von möglichst stöchiometrischer Zusammensetzung (Cu_2Se) wurde zunächst ein Präparat mit überschüssigem Selen in Glasgefäßen hergestellt. Sodann wurde das überschüssige Selen in evakuierten Quarzgefäßen durch Erhitzen mit überschüssigem Kupfer, das mit dem Präparat nicht in direkter Berührung stand, bei etwa $1000^\circ C$ entfernt. Die so hergestellten Präparate enthalten jedoch noch einen geringen Überschuß an Selen, die chemische Analyse ergab $Cu_{1.96}Se$.

Zur Herstellung von Präparaten nichtstöchiometrischer Zusammensetzung kann man von dem Präparat annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung ausgehen, indem man es in Form von gepreßten Zylindern mit gleichfalls gepreßten Selenzylindern kombiniert. Hierbei wandern schon bei $200^\circ C$ Cu^+ -Ionen mit großer Geschwindigkeit aus der Cu_2Se -Phase in die Se -Phase hinein, so daß die Kupfer-Fehlkonzentration aus der Gewichtsabnahme der Cu_2Se -Preßkörper berechnet werden kann. Ein in dieser Weise durchgeführter Versuch ist in Tabelle 1 als Beispiel angeführt. Für präparative Zwecke ist diese Methode, die zugleich näheren Aufschluß

über die Vorgänge bei der Bildung der Verbindungen aus den Elementen¹⁾ gibt, etwas umständlich. Zur Herstellung größerer Mengen wurden daher Kupfer und Selen in den entsprechenden Mengenverhältnissen im Hochvakuum (vgl. weiter oben) miteinander verbunden.

Tabelle 1. Herstellung von $Cu_{2-x}Se$ durch Diffusion in fester Phase.

$t = 200^\circ C$ $\tau = 10$ Tage	Gewicht		Gewichts- änderung	Zusammensetzung	
	vor dem Versuch	nach dem Versuch		vor dem Versuch	nach dem Versuch
$Cu_{1.96}Se$ I.	2'0246	1'8898	— 0'1348	$\left\{ \begin{array}{l} 1'2381 \text{ g Cu} \\ 0'7666 \text{ g Se} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1'1033 \text{ g Cu} \\ 0'7666 \text{ g Se} \end{array} \right. = Cu_{1.748}Se$
$Cu_{1.96}Se$ II	2'0292	1'8956	— 0'1336	$\left\{ \begin{array}{l} 1'2408 \text{ g Cu} \\ 0'7883 \text{ g Se} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1'1072 \text{ g Cu} \\ 0'7883 \text{ g Se} \end{array} \right. = Cu_{1.750}Se$
$Cu_{1.96}Se$ III	2'0270	1'8820	— 0'1380	$\left\{ \begin{array}{l} 1'2395 \text{ g Cu} \\ 0'7875 \text{ g Se} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1'1015 \text{ g Cu} \\ 0'7875 \text{ g Se} \end{array} \right. = Cu_{1.743}Se$
Se	2'0584	2'4648	+ 0'4064	—	—

1. Elektrische Leitfähigkeit.

Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit wurden zylinderförmige Preßkörper von etwa 1 cm Durchmesser und 2 cm Höhe verwendet. Da die Legierungen (vgl. weiter unten) praktisch reine Elektronenleiter sind, konnten die Messungen nach einer Gleichstrommethode durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde der Strom (1 bis 5 A) den Stirnflächen der Zylinder durch Goldblatt- bzw. Platinelektroden zugeführt. Der Spannungsabfall (einige Millivolt) wurde mit Hilfe von je drei untereinander verbundenen im Abstand von etwa 1 cm konzentrisch angebrachten Nickelsonden (vgl. Fig. 1) nach einer Kompensationsmethode oder auch mit Hilfe eines Galvanometers von hohem inneren Widerstand gemessen. Bei jeder Einzelmessung wurden, um etwaige elektrolytische Konzentrationsverschiebungen²⁾ auszugleichen, kurzdauernde Stromstöße gleichmäßig wechselnder Richtung angewandt. Die

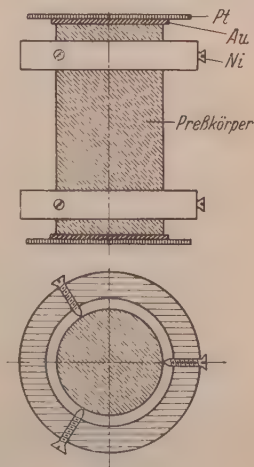


Fig. 1.

Anordnung der Sonden.

¹⁾ Vgl. S. 223, Anm. 1. ²⁾ Vgl. die folgende Arbeit von H. REINHOLD und H. SEIDEL.

erreichte Meßgenauigkeit betrug etwa 1 %. Die Messungen erstreckten sich von 350° C bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

Bei der Durchführung der Messungen traten eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die die Weiterführung der Untersuchungen zunächst als aussichtslos erscheinen ließen, da wir, besonders im Bereiche tiefer Temperaturen, völlig unreproduzierbare Ergebnisse erhielten. Bei Beginn der Messungen im Gebiet höherer Temperatur (Zimmertemperatur bis etwa 250° C) auftretende Unregelmäßigkeiten blieben aus, wenn die Preßkörper vorher auf 350° C erhitzt wurden. Derartig vorbehandelte Systeme zeigen eine maximale, in diesem Temperaturgebiet beliebig oft reproduzierbare Leitfähigkeit, die für die im thermischen Gleichgewicht befindlichen Legierungen charakteristische Materialkonstanten darstellen. Nur diese Werte sind in Tabelle 2 (siehe auch Kurve 1 in Fig. 3 bis 6) berücksichtigt worden. Die spezifische Leitfähigkeit ist von der Größenordnung der schlecht leitender Metalle, etwa Wismut, und hat negativen Temperaturkoeffizienten. Analog wie in den eigentlichen Metallen dürfte die Konzentration der Leitungselektronen im wesentlichen temperaturunabhängig sein, indem die Abnahme der freien Weglänge der Leitungselektronen mit wachsender Temperatur für den negativen Temperaturkoeffizienten bestimmend ist.

Tabelle 2. Spezifische Leitfähigkeit der Legierungen $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$.

$$\kappa_t = \frac{\kappa_0}{1 + \bar{\alpha}_w(t - t_0)}, \quad \bar{\alpha}_w = \left(\frac{\kappa_0}{\kappa_t} - 1 \right) \cdot \frac{1}{t - t_0}.$$

$t_0 =$	100°		150°		200°		250°		300° C
	κ_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$ 100—150	κ_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$ 150—200	κ_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$ 200—250	κ_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\bar{\alpha}_w$ 250—300	κ_0 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}_{1.98}\text{Se} \dots$	—	—	2100	0'00260	1860	0'00280	1630	0'00280	1430
$\text{Cu}_{1.89}\text{Se} \dots$	3260	0'00238	2910	0'00286	2540	0'00286	2220	0'00296	1930
$\text{Cu}_{1.78}\text{Se} \dots$	7800	0'00310	6730	0'00315	5810	0'00318	5022	0'00318	4330
$\text{Cu}_{1.50}\text{Se} \dots$	5490	0'00380	4620	0'00400	3840	0'00400	3200	0'00400	2670

Die Temperatur-Leitfähigkeitskurven zeigen je nach der Zusammensetzung der Legierungen Unstetigkeiten verschiedenen Ausmaßes, durch die ein Modifikationswechsel angezeigt wird (vgl. weiter unten). Für die Hochtemperatur-(α -)Modifikation sind die Maximalwerte der Leitfähigkeit, die sich auf im thermischen Gleichgewicht

befindliches Material beziehen, in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Versuch, die spezifische Leitfähigkeit im untersuchten Temperaturgebiet von etwa 100° bis 350°C durch eine Reihenentwicklung nach Potenzen der Temperatur darzustellen, ergab, daß hierzu mehr als zwei Temperaturglieder erforderlich sind. Wir ziehen es daher vor, den mittleren Temperaturkoeffizienten $\bar{\alpha}_w$ des spezifischen Widerstandes (W) für ein begrenztes Temperaturintervall von je 50°C ($=t-t_0$) nach:

$$w_t = w_0 \cdot [1 + \bar{\alpha}_w (t - t_0)]$$

$$\text{bzw. } \bar{\alpha}_w = \frac{\alpha_{t_0} - \alpha_t}{\alpha_t} \cdot \frac{1}{t - t_0}$$

anzugeben. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes kommt dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase ($=0.00366$) recht nahe, ist jedoch im Gegensatz zu dem der meisten Metalle kleiner als dieser. Mit der Temperatur nimmt der Temperaturkoeffizient zu wie bei den meisten Metallen. Die Leitfähigkeit selbst nimmt mit abnehmender Kupferkonzentration zunächst zu, erreicht in der Nähe der Konzentration $\text{Cu}_{1.78}\text{Se}$ ein Maximum und nimmt dann wieder merklich ab (Fig. 2).

Nach langwierigen systematischen Untersuchungen gelang es uns schließlich auch, den eigentümlichen Verlauf der Temperatur-Leitfähigkeitskurven im Gebiet tiefer Temperaturen aufzuklären. Besonders ausführlich wurde als erste die Legierung von der Zusammensetzung $\text{Cu}_{1.78}\text{Se}$ untersucht. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 wiedergegeben, in der die bezifferten Pfeile die zeitliche Reihenfolge der Messungen bezeichnen.

Zunächst fällt auf (vgl. Kurve 1), daß die spezifische Leitfähigkeit, die unmittelbar oberhalb Zimmertemperatur noch einen stark negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, beim weiteren Absinken der Temperatur¹⁾ nur noch wenig ansteigt, unterhalb -30°C nimmt

¹⁾ Der Übergang von Zimmertemperatur auf -70°C erfolgte in etwa 30 Minuten.

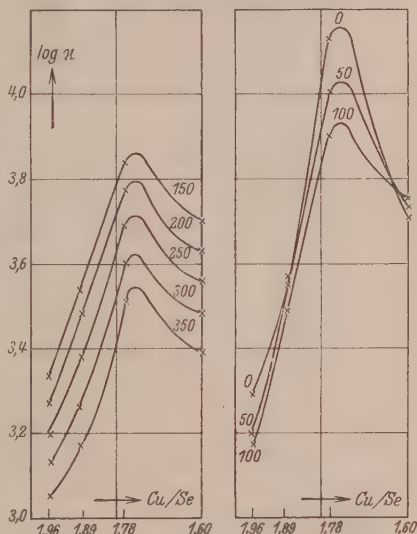


Fig. 2. Leitfähigkeitsisothermen.

sie sogar ab. Nach Erreichen einer konstanten Temperatur von -70°C sinkt die Leitfähigkeit weiter sehr stark ab, bis nach etwa 2 Stunden ein vorläufiger unterer Grenzwert erreicht ist. Der zeitliche Verlauf dieses isothermen Vorganges ist in Tabelle 3 für eine Meß-

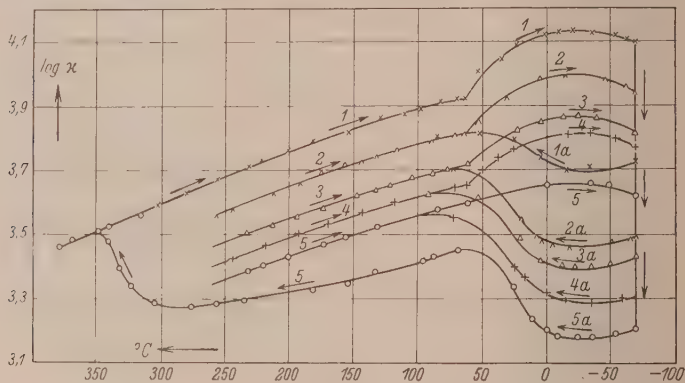


Fig. 3. $\text{Cu}_{1.78}\text{Se}$: spezifische Leitfähigkeit.

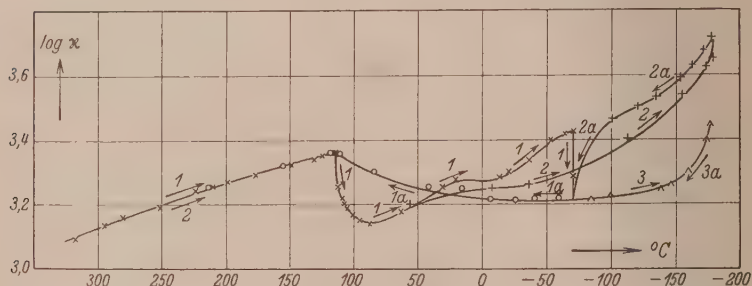


Fig. 4. $\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$: spezifische Leitfähigkeit.

reihe wiedergegeben. Er gehorcht formal sehr genau einer Reaktionsgleichung erster Ordnung von der Form:

$$k = \frac{1}{z} \cdot \log \frac{\kappa_0 - \kappa_z}{\kappa_z - \kappa_{\infty}},$$

(z = Zeit in Minuten, κ_z , κ_0 , κ_{∞} = spezifische Leitfähigkeit zur Zeit z , 0 und ∞) mit einer Halbwertszeit von etwa 24 Minuten.

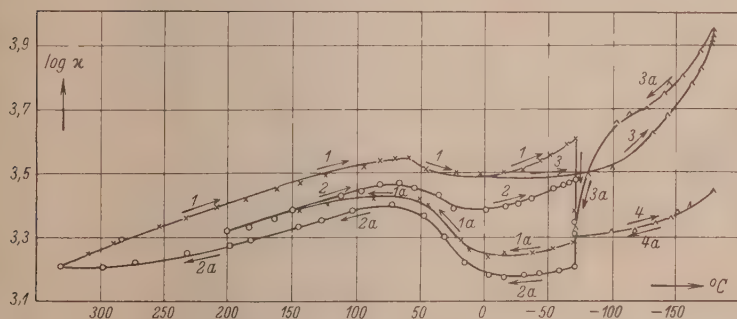
Beim langsamen Erwärmen nimmt die Leitfähigkeit zunächst um ein geringes ab, dicht oberhalb Zimmertemperatur nimmt sie jedoch ziemlich rasch wieder zu und nähert sich den Werten der

Tabelle 3. Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit. $t = -70^\circ \text{C}$.
$$k = \frac{1}{z} \cdot \log \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_z - \kappa_\infty}$$

z Minuten	κ_z	$\kappa_z - \kappa_\infty$	k
0	7710	4270	—
7	7650	4210	[0'0098]
13	6420	2980	0'0121
22	5780	2340	0'0119
31	5230	1800	0'0122
37	4880	1440	0'0128
48	4500	1060	0'0126
59	4220	780	0'0125
64	4100	660	0'0126
74	4010	570	0'0118
94	3720	280	0'0126
118	3640	200	[0'0104]
∞	3440	—	—

$$k_m = 0'0123 \pm 0'0004$$

$$z_{1/2} = 24 \text{ Minuten.}$$

Fig. 5. $\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$: spezifische Leitfähigkeit.

ersten Meßreihe, ohne sie ganz zu erreichen. Die zweite Kurve verläuft nunmehr nahezu parallel der ersten und kann zwischen etwa 60° und 250°C , falls diese Temperaturen nicht über- bzw. unterschritten werden, beliebig oft reproduziert werden. Kühlt man nun erneut auf -70°C ab (vgl. Fig. 3, Kurve 2), so bleibt die Leitfähigkeit zunächst höher als die bei denselben Temperaturen zuletzt gemessene (vgl. Kurve 1a), sie sinkt jedoch dann wieder bei konstant gehaltener Temperatur nach einem ähnlichen Zeitgesetz (Halbwertszeit = 20 Minuten) ab wie bei der ersten Meßreihe und unterschreitet den dort erreichten Grenzwert noch erheblich. Beim erneuten Erwärmen (Kurve 2a) ergibt sich ein ähnliches Bild wie vorher, nur

erscheint die — auch jetzt zwischen 60° und 250°C beliebig oft reproduzierbare — Kurve gegenüber der ersten und zweiten erneut um ein beträchtliches Stück nach unten verschoben. Dieses Spiel läßt sich mehrfach — im angegebenen Beispiel fünfmal — wiederholen, ohne daß anscheinend ein unterer Grenzwert der Leitfähigkeit erreicht wird. Erhitzt man nunmehr auf 400°C (Kurve 5a), so beobachtet man zwischen etwa 300° bis 350°C einen starken Anstieg der Leitfähigkeit, bis schließlich sehr genau die Werte der ersten Kurve erreicht werden, die dem im thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen Material entsprechen. Bei erneuter Abkühlung kann nunmehr das Spiel von neuem beginnen. Man ist so in der Lage, den

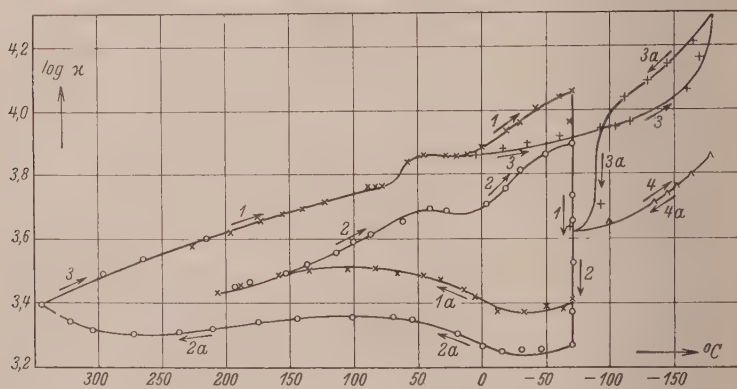


Fig. 6. $\text{Cu}_{1-60}\text{Se}$: spezifische Leitfähigkeit.

physikalischen Zustand eines Probekörpers gegebener Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen durch eine thermische Vorbehandlung bei tiefen Temperaturen (-70°C) beliebig zu variieren.

Wir haben weiter das Verhalten der Legierungen bei noch tieferen Temperaturen untersucht. Zu diesem Zweck wurde das System nach vorausgegangener Erhitzung auf 350°C in einem Gemisch von Trockeneis und flüssigem Stickstoff im Zeitraum von etwa 1 Stunde von Zimmertemperatur bis auf -180°C abgekühlt, so daß das Gebiet der Trockeneistemperatur rasch durchschritten wurde (vgl. Fig. 7). Auch hier erkennt man (siehe Kurve 1 und 2) in der Nähe von -70°C den Beginn der Abnahme der Leitfähigkeit. Da das Gebiet dieser kritischen Temperatur rasch durchschritten wird, kommen die Vorgänge, die für die Verminderung der Leitfähigkeit bei dieser Temperatur verantwortlich sind, wieder zum Stillstand, worauf die

Leitfähigkeit bei weiterer Abkühlung mit normalem Temperaturkoeffizienten ansteigt. Selbst nachdem die Temperatur bei -180°C konstant geworden ist, nimmt die Leitfähigkeit noch etwa 2 Stunden lang weiter zu. Es kann daraus geschlossen werden, daß die beim Durchschreiten des Temperaturgebietes in der Nähe von -70°C eingeleiteten, die Leitfähigkeit herabsetzenden Vorgänge wenigstens zum Teil wieder rückgängig gemacht werden. Nach dem Verdampfen des flüssigen Stickstoffes in Gegenwart von Trockeneis kann die Änderung der Leitfähigkeit bei langsam steigender Temperatur verfolgt werden, ohne daß die Temperatur von -70°C überschritten

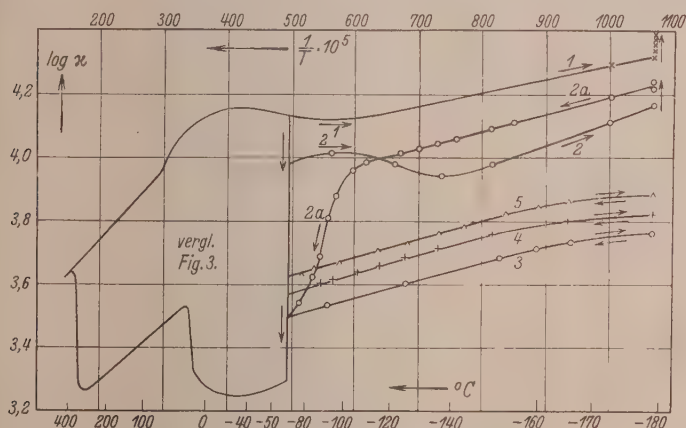


Fig. 7. $\text{Cu}_{1.78}\text{Se}$: spezifische Leitfähigkeit.

wird. Dabei sinkt die Leitfähigkeit zunächst mit normalem Temperaturkoeffizienten ab (vgl. Kurve 2a). Bei etwa -110°C beginnt sodann ein sehr viel steilerer Abfall, der bei -70°C zu ähnlich tiefen Werten führt, wie beim Abkühlen von höherer Temperatur auf die gleiche Temperatur. Kühlt man jetzt wieder auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes ab, so steigt die Leitfähigkeit entsprechend Kurve 3 (bzw. bei in ähnlicher Weise durchgeführten Versuchen entsprechend Kurve 4 und 5) mit normalem (negativem) Temperaturkoeffizienten an, ohne die vorigen hohen Werte zu erreichen. Diese Kurve kann nunmehr in beiden Richtungen beliebig oft reproduziert werden.

Ganz ähnliche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung von Legierungen anderer Konzentration gefunden. Die in Fig. 4 bis 7 dargestellten Meßergebnisse dürften unter Berücksichtigung der be-

zifferten Pfeile, die die Reihenfolge der Messungen angeben, ohne weiteres verständlich sein. Der Vergleich zeigt, daß die bei verschiedener Vorbehandlung auftretenden Änderungen der Leitfähigkeit um so geringer sind, je kleiner die Leerstellenkonzentration im Cu -Gitter der Legierungen ist. Bei der Legierung von nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung ($Cu_{1.96}Se$) wird die Leitfähigkeit der Hochtemperaturphase praktisch unabhängig von der thermischen Vorbehandlung. Bei tieferen Temperaturen (β - $Cu_{1.96}Se$) ist jedoch noch ein deutlicher Effekt zu erkennen. — In Fig. 8 ist schließlich noch eine Versuchsreihe angeführt, bei der das Material des Versuchskörpers ($Cu_{1.78}Se$) längere Zeit bei Trockeneisttemperatur getempert

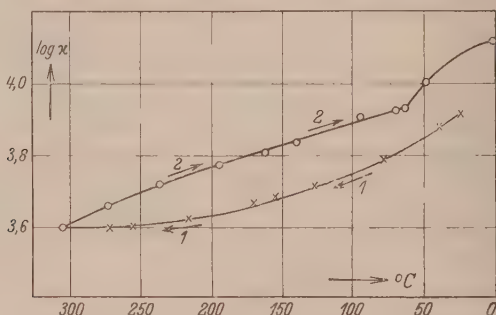


Fig. 8. $Cu_{1.78}Se$: spezifische Leitfähigkeit.

war, bevor der Preßkörper hergestellt und mit den Messungen begonnen wurde. Auch in diesem Fall erhält man zunächst eine Leitfähigkeitskurve (Kurve 1), die erheblich unter der liegt, die dem im thermischen Gleichgewichtszustand befindlichen Material entspricht (Kurve 2). Die mechanische Behandlung in der Preßform unter hohem Druck (etwa 3000 kg/cm²) vermag also den instabilen Zustand nicht aufzuheben. Nach Erhitzen auf 350°C dagegen wird auch hier der stabile Zustand erreicht.

Die hier beschriebene und, soweit wir feststellen konnten, erstmalig systematisch untersuchte Temperaturhysterese der Leitfähigkeit¹⁾ steht, abgesehen von Rekristallisationserscheinungen bei höherer Temperatur, offenbar im Zusammenhang mit einer Verzögerung von

¹⁾ Andeutungen eines ähnlichen Verhaltens bei höheren Temperaturen finden sich bei den Legierungen: $AuCu$, $AuCu_3$, $CdMg_3$, Cd_3Mg , Ni_3Mn . Vgl. G. GRUBE, Z. anorg. allg. Chem. **194** (1931) 190; **201** (1931) 41.

Phasenumwandlungen mehrerer Kristallarten. Die hier interessierenden Verbindungen des Silbers und Kupfers mit Schwefel, Selen und Tellur (Me_2X) sind, soweit bisher bekannt, dimorph¹⁾. Die Hochtemperaturmodifikationen (α - Me_2X , kubisch) wandeln sich bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen (α - Ag_2S : 179° C, α - Ag_2Se : 133° C, α - Cu_2S : 90° C) reversibel in die hexagonale β -Modifikation um. Die Phasenumwandlung ist, besonders deutlich beim Schwefelsilber, von einer diskontinuierlichen Änderung der Leitfähigkeit begleitet. Auch auf der Leitfähigkeitskurve der Cu — Se -Legierung von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung (genauer: $Cu_{1.96}Se$) wird eine analoge Umwandlung durch eine Unstetigkeit bei etwa 115° C angezeigt (vgl. Fig. 4). Beim Übergang zu Legierungen geringerer Cu -Konzentration ($Cu_{2-x}Se$) wird die Umwandlungstemperatur nach tieferen Temperaturen verschoben (etwa 60° C bei $Cu_{1.89}Se$, $Cu_{1.78}Se$ und $Cu_{1.60}Se$). Zugleich wird die diskontinuierliche Änderung der Leitfähigkeit geringer ($Cu_{1.89}Se$). Sie besteht bei den Legierungen $Cu_{1.96}Se$ und $Cu_{1.89}Se$ in einer diskontinuierlichen Abnahme, bei den Legierungen $Cu_{1.78}Se$ und $Cu_{1.60}Se$ in einer diskontinuierlichen Zunahme der Leitfähigkeit.

Die beim Tempern in der Nähe von —70° C zu beobachtende starke Abnahme der Leitfähigkeit der Legierungen scheint darauf hinzudeuten, daß unterhalb dieser Temperatur eine dritte (γ -) Modifikation beständig ist, deren Existenzbereich aber leicht sowohl unter- wie überschritten werden kann. Hierdurch dürfte im wesentlichen die beobachtete Temperaturhysterese der Leitfähigkeit verursacht sein. Bevor auf Grund dieser Annahme eine nähere Analyse des anormalen Verhaltens versucht wird, erscheint es jedoch zweckmäßig, die Existenz und den Stabilitätsbereich der vermuteten neuen Phase mit Hilfe anderer Methoden genauer festzulegen. Da infolge der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit bzw. der geringen thermischen Effekte die thermische Analyse ohne positives Ergebnis blieb, dürften hierzu in erster Linie röntgenographische Untersuchungen geeignet sein.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß nach gemeinsam mit H. SEIDEL durchgeführten Untersuchungen die Umwandlung auch der Hochtemperaturmodifikationen von der Zusammensetzung $Me_{2-x}X$

1) Von Cu_2Te sind drei Modifikationen bekannt, deren Umwandlungen in-
einander bereits oberhalb 300° C stattfinden (387° und 351° C). Vgl. G. TAMMANN,
Z. anorg. allg. Chem. **54** (1907) 50.

häufig von deutlichen Verzögerungserscheinungen begleitet ist. Es gelang z. B., die α -Modifikation der Legierung $Ag_{1.92}Se$ mehrere Stunden lang um 5° bis $8^\circ C$ zu unterkühlen (Umwandlungspunkt: $133^\circ C$), ohne daß die bei dieser Temperatur stabile β -Phase sich bildete. Mit Hilfe einer automatisch registrierenden Apparatur zur Messung der Leitfähigkeit konnten Beginn und Verlauf der Phasenumwandlung jeweils genau bestimmt werden. Die Umwandlungsdauer betrug etwa 30 bis 45 Minuten, die Leitfähigkeiten der beiden sich umwandelnden Phasen sind in diesem Falle praktisch identisch. Während der Dauer des Umwandlungsvorganges jedoch ist die Leitfähigkeit merklich geringer als die der beiden reinen Phasen. Es ist naheliegend, die Zeit bis zum Beginn der Leitfähigkeitsabnahme als Maß für die Keimbildungsgeschwindigkeit der neuen Phase, die Dauer der Leitfähigkeitsänderung als Maß für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit zu betrachten und auf diese Weise die beiden die Umwandlungsgeschwindigkeit bestimmenden Faktoren voneinander zu trennen. Leider ist es jedoch bisher nicht gelungen, diese Versuche quantitativ zu reproduzieren. Insbesondere ist der Zeitpunkt der beginnenden Umwandlung anscheinend durch zufällige Störungen beeinflussbar, über deren Natur noch keine Feststellungen getroffen werden konnten.

2. Thermokraft.

Bei der Diskussion über den Leitungsmechanismus in Ionen- und Elektronenleitern sind in letzter Zeit neben der spezifischen Leitfähigkeit auch die thermoelektrischen Eigenschaften der Leiter von besonderer Bedeutung geworden¹⁾. Bei Elektronenleitern interessiert insbesondere die Thermokraft der sogenannten Differentialthermoketten, die man erhält, wenn z. B. zwei Legierungen verschiedener Konzentration bzw. verschiedener Leitfähigkeit zu einer Thermokette vereinigt werden. Wir haben daher die Thermokraft der Ketten: $Pt|Cu_{2-x}Se$ mit Legierungen verschiedenen Fehlgehaltes an Metall gemessen, deren Kombination die Thermokraft der Differentialthermoketten: $Cu_{2-x_1}Se|Cu_{2-x_2}Se$ ergibt. Auch bei diesen

¹⁾ Bezüglich der Ionenleitung vgl. H. REINHOLD, Z. anorg. allg. Chem. **171** (1928) 181; Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 321; Z. Elektrochem. **39** (1933) 555. C. WAGNER, Ann. Physik (5) **3** (1929) 629. Bezüglich der Elektronenleitung: C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 195. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. H. DÜNNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 467.

Untersuchungen wurden zylinderförmige Preßkörper der Legierungen von insgesamt etwa 10 cm Höhe verwandt. Nach den bei den Leitfähigkeitsmessungen gemachten Erfahrungen wurden die einzelnen Systeme zunächst auf 350° C erhitzt, bevor mit den Messungen begonnen wurde. Die gemessenen Werte beziehen sich also auf im thermischen Gleichgewicht befindliches Material¹⁾. Durch Kontrolle des Gewichtes der Preßkörper wurde festgestellt, daß thermische Zersetzung und ähnliche Störungen während der langdauernden Durchführung der Messungen nicht auftraten. Im Temperaturgefälle auftretende Konzentrationsverschiebungen (LUDWIG-SORET-Effekt)²⁾ waren so geringfügig, daß eine wesentliche Beeinflussung der Ergebnisse hierdurch nicht zu befürchten ist.

In Fig. 9 sind die gemessenen elektromotorischen Kräfte der Thermoketten, reduziert auf die Temperatur der einen „Lötstelle“ gleich 0° C, graphisch dargestellt. Man erkennt zunächst auf der Kurve der Legierung von annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung ($Cu_{1,96}Se$) eine ausgeprägte Unstetigkeitsstelle bei etwa 112° C, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen (115° C) den Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen anzeigt. Bei den übrigen Konzentrationen reicht die Meßgenauigkeit nicht zur Erkennung einer entsprechenden Unstetigkeit aus.

Die Thermokraft der Ketten läßt sich im Gebiet der α -Phasen (höher als 115° C) durch Gleichungen von der Form:

$$dE/dt = \alpha + 2\beta(t - t_0)$$

darstellen, wobei $t_0 = 115^\circ C$ gesetzt ist. In Tabelle 4 sind neben den Zahlenwerten von α und β auch die Thermokräfte ($= dE/dt$)

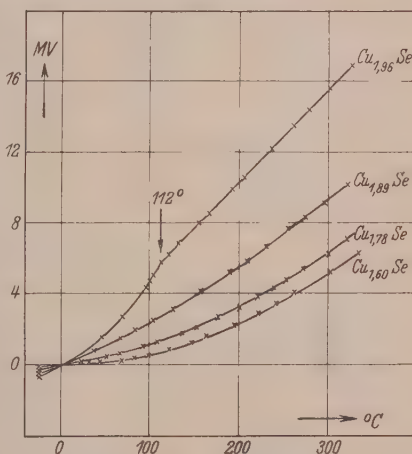


Fig. 9. Elektromotorische Kraft der Thermoketten $Pt | Cu_{2-x}Se$ bezogen auf 0° C.

¹⁾ Untersuchungen über die Abhängigkeit der Thermokraft vom physikalischen Zustand der Legierungen werden zur Zeit durchgeführt. ²⁾ Vgl. die folgende Arbeit von H. REINHOLD und H. SEIDEL.

für einige Temperaturen angegeben. Die entsprechenden Daten für die Differentialthermoketten stellen rechnerisch ermittelte Differenzwerte dar. Das negative Vorzeichen bedeutet, daß in der Thermokette: Leiter I Leiter II der negative Strom an der kälteren Kontaktstelle vom Leiter I zum Leiter II fließt.

Tabelle 4. Thermokraft der Legierungen $Cu_{2-x}Se$.

$$dE/dt = \alpha + 2\beta(t - 115^\circ C).$$

	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^7$	$dE/dt \cdot 10^5$ Volt			
			150° C	200° C	250° C	300° C
$Pt Cu_{1.96}Se \dots$	-0.50	—	-5.00	-5.00	-5.00	-5.00
$Pt Cu_{1.89}Se \dots$	-0.31	-0.21	-3.27	-3.48	-3.68	-3.89
$Pt Cu_{1.78}Se \dots$	-0.16	-0.57	-1.98	-2.54	-3.10	-3.67
$Pt Cu_{1.60}Se \dots$	-0.12	-0.64	-1.69	-2.32	-2.96	-3.60
$Cu_{1.96}Se Cu_{1.89}Se$	+0.19	-0.21	+1.73	+1.52	+1.32	+1.11
$Cu_{1.89}Se Cu_{1.78}Se$	+0.15	-0.36	+1.28	+0.94	+0.58	+0.22
$Cu_{1.78}Se Cu_{1.60}Se$	+0.04	-0.07	+0.29	+0.22	+0.14	+0.07

3. Ausbreitungsdiffusion.

Bei festen Stoffen können zwei Arten von Diffusionsvorgängen unterschieden werden, die als Austausch- bzw. Platzwechselfdiffusion und als Ausbreitungs- bzw. Einlagerungsdiffusion bezeichnet werden¹⁾. Beispiele für die Diffusion der ersten Art (Platzwechselfdiffusion) sind die Selbstdiffusion der Ag^+ -Ionen in Silberverbindungen stöchiometrischer Zusammensetzung, z. B. AgJ , Ag_2S , oder auch die durch Platzwechselfvorgänge miteinander gekoppelte Diffusion von Ag^+ - und Cu^+ -Ionen im gemeinsamen Mischkristallgitter von Verbindungen stöchiometrischer Zusammensetzung der beiden Metalle, z. B. $Cu_2Se - Ag_2Se$, $CuJ - AgJ$. Charakteristisch für diese Art der Diffusion ist, daß in einem beliebigen Volumenelement des Kristalls die Zahl der Gitterpunkte des Kationen- und Anionenteilgitters während der Dauer des Diffusionsvorganges keine Änderung erfährt. Hierauf beruht die Anwendung der „Indikatormethode“ zur näherungsweisen Bestimmung der Selbstdiffusion, wobei in einem Teilbereich des Gitters ein geringer Prozentsatz der beweglichen Gitterbestandteile durch gitterfremde Stoffe, die mit dem Grundmaterial Mischkristalle bilden, ersetzt werden. Zugleich beruht hierauf auch die Anwendung der Wägemethode zur experimentellen Bestimmung des Diffusions-

¹⁾ G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. **39** (1933) 490; Naturwiss. **21** (1933) 357.

vorganges. Die aus dem Teilgitter herausdiffundierenden gitterfremden Bestandteile werden in äquivalenter Menge durch in entgegengesetzter Richtung diffundierende Bestandteile des Grundmaterials ersetzt; das Gewicht dieses Teilbereiches des Gitters ändert sich daher um Beträge, die der Differenz der Äquivalentgewichte der beiden sich austauschenden Gitterbestandteile proportional sind.

Die Ausbreitungsdiffusion ist, im Gegensatz zur Platzwechsel-diffusion, ein — in Richtung des Konzentrationsgefälles des diffundierenden Stoffes — einseitig gerichteter Vorgang. Sie kann daher ohne Verwendung eines „Indikators“ durch Bestimmung der Konzentrationsänderung des sich ausbreitenden Stoffes in den einzelnen Volumelementen des Kristalles unmittelbar gemessen werden. Beispiele für die Ausbreitungsdiffusion in fester Phase sind die Diffusion von Wasserstoff in Palladium und von Kohlenstoff bzw. Stickstoff in Eisen¹⁾. Die Voraussetzung für Vorgänge dieser Art ist die Existenz von homogenen Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung zweier Bestandteile. Sie ist, wie erwähnt, bei den von uns untersuchten halbmetalischen Legierungen erfüllt.

Die Entstehung homogener Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung durch Diffusion in fester Phase ist bereits erwähnt worden (vgl. Tabelle 1). Es läßt sich zeigen, daß bei der Abwanderung der Metallkationen in das feste Selen das Gitter der Anionen erhalten bleibt. Bringt man nämlich die so entstandenen Kristalle bzw. Preßkörper nichtstöchiometrischer Zusammensetzung statt mit Selen nunmehr mit metallischem Kupfer in Berührung, dann löst sich dieses solange in der $Cu_{2-x}Se$ -Phase auf, bis sämtliche Leerstellen wieder voll besetzt sind bzw. bis das der stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechende ursprüngliche Gewicht wieder erreicht ist. Die im ersten Vorgang entstandenen Leerstellen im Kationengitter breiten sich, wie durch die dabei auftretenden Gewichtsänderungen festgestellt werden kann (vgl. Tabelle 1), durch Diffusion im ganzen zur Verfügung stehenden Raum der $Cu-Se$ -Phase aus. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Vorgang erfolgt, kann daher — ohne Verwendung eines Indikators — durch Wägung bestimmt werden. Während jedoch im Falle der Platzwechseldiffusion bei Verwendung von Indikatorionen die zu beobachtende Gewichtsänderung gleich der Differenz der nach entgegengesetzten Rich-

¹⁾ Literatur siehe die Monographie von W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. (Chemische Reaktion Bd. II.) 1937.

tungen in äquivalenten Mengenverhältnissen wandernden Stoffmengen ist (siehe oben), ist im Falle der einseitig gerichteten Ausbreitungsdiffusion die auftretende Gewichtsänderung der einzelnen Schichten direkt gleich der Gewichtsmenge der in die Schichten eintretenden oder herausdiffundierenden Stoffmenge.

Die Diffusionskonstante kann daher nach dem Vierschichtenverfahren und der Wägemethode¹⁾ ermittelt werden. Je nach dem Konzentrationsverhältnis der Schichten erfahren die drei Preßkörper von ursprünglich gleicher Zusammensetzung infolge der Diffusion eine Gewichtszunahme (bzw. -abnahme), während der vierte Preßkörper eine Gewichtsabnahme (bzw. -zunahme) erfährt, die gleich der Summe der Gewichtsänderungen der drei anderen Schichten ist (vgl. Tabelle 5). Formal betrachtet wird im ersten

Tabelle 5. Diffusion in $Cu_{2-x}Se$.

	Gewicht vor nach der Diffusion		Gewichts- änderung	s g Cu ²⁾	D_{Cu+} cm ² Tag ⁻¹	
$Cu_{1.89}Se$ I . .	4'0256	3'9186	— 0'1070	0'0428	48'4	$t = 450^\circ C$
$Cu_{1.78}Se$ II . .	4'0330	4'0688	+ 0'0356	0'0356		$z = 0'0416$ Tage
$Cu_{1.78}Se$ III . .	4'0366	4'0712	+ 0'0346	0'0346		$h = 0'338$ cm
$Cu_{1.73}Se$ IV . .	4'0478	4'0804	+ 0'0326	0'0326		$S^2) = \Sigma s = 0'1456$ g Cu
$D_m = 48'5$						
$Cu_{1.78}Se$ I . .	4'0356	4'1362	+ 0'1066	0'0437	35'0	$t = 450^\circ C$
$Cu_{1.89}Se$ II . .	4'0296	3'9859	— 0'0437	0'0388		$z = 0'0416$ Tage
$Cu_{1.89}Se$ III . .	4'0320	3'9986	— 0'0344	0'0344		$h = 0'338$ cm
$Cu_{1.89}Se$ IV . .	4'0210	3'9959	— 0'0251	0'0251		$S = \Sigma s = 0'1420$ g Cu
$D_m = 35'5$						
$Cu_{1.89}Se$ I . .	2'0286	2'0032	— 0'0254	0'0448	0'186	$t = 25^\circ C$
$Cu_{1.78}Se$ II . .	2'0351	2'0474	+ 0'0123	0'0123		$z = 0'646$ Tage
$Cu_{1.78}Se$ III . .	2'0306	2'0384	+ 0'0078	0'0078		$h = 0'171$ cm
$Cu_{1.78}Se$ IV . .	2'0312	2'0366	+ 0'0054	0'0054		$S = \Sigma s = 0'0702$ g Cu
$D_m = 0'174$						
$Cu_{1.78}Se$ I . .	2'0308	2'0511	+ 0'0203	0'0498	0'072	$t = 25^\circ C$
$Cu_{1.89}Se$ II . .	2'0294	2'0131	— 0'0163	0'0163		$z = 0'646$ Tage
$Cu_{1.89}Se$ III . .	2'0332	2'0305	— 0'0027	0'0027		$h = 0'171$ cm
$Cu_{1.89}Se$ IV . .	2'0360	2'0346	— 0'0014	0'0014		$S = \Sigma s = 0'0701$ g Cu
$D_m = 0'0708$						

¹⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1929) 153. ²⁾ $S = \Sigma s$ bedeutet den Überschuß bzw. Fehlbetrag an Kupfer der Schicht I gegenüber den Schichten II bis IV.

Falle (z. B. $1 \text{ Cu}_{1.89}\text{Se} \rightarrow 3 \text{ Cu}_{1.78}\text{Se}$) die Ausbreitungsgeschwindigkeit der im ersten Preßkörper gegenüber den drei anderen im Überschuß vorhandenen Kupferionen, im zweiten Falle (z. B.

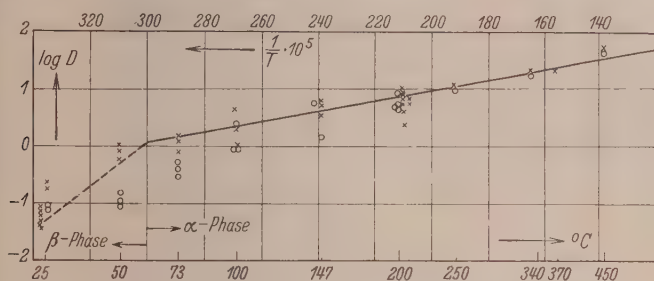


Fig. 10. Diffusionskonstanten.

$$\begin{aligned} \times &= 1 \text{ Cu}_{1.89}\text{Se} \rightarrow 3 \text{ Cu}_{1.78}\text{Se} \\ \circ &= 1 \text{ Cu}_{1.78}\text{Se} \rightarrow 3 \text{ Cu}_{1.89}\text{Se} \end{aligned} \left\{ D = 620 \cdot e^{-2100/T} \right.$$

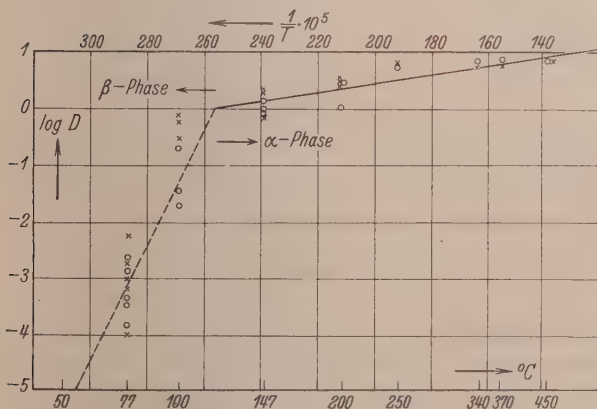


Fig. 11. Diffusionskonstanten.

$$\begin{aligned} \times &= 1 \text{ Cu}_{1.96}\text{Se} \rightarrow 3 \text{ Cu}_{1.89}\text{Se} \\ \circ &= 1 \text{ Cu}_{1.89}\text{Se} \rightarrow 3 \text{ Cu}_{1.96}\text{Se} \end{aligned} \left\{ D = 90 \cdot e^{-1900/T} \right.$$

$1 \text{ Cu}_{1.78}\text{Se} \rightarrow 3 \text{ Cu}_{1.89}\text{Se}$) die Ausbreitungsgeschwindigkeit der im ersten Preßkörper im Überschuß vorhandenen Kupferleerstellen gemessen. Die nach beiden Methoden erhaltenen Diffusionskonstanten stimmen meist innerhalb der Fehlergrenzen überein (vgl. Fig. 10 und 11). Nur im Falle der Kombination von Legierungen der Zu-

sammensetzung $Cu_{1.78}Se$ und $Cu_{1.60}Se$ überschreiten die Unterschiede die Fehlergrenzen. In Fig. 12 sind daher die nach beiden Methoden erhaltenen Werte durch zwei verschiedene Kurven dargestellt.

Um zu prüfen, ob ähnlich wie die (vorwiegend elektronische) Leitfähigkeit auch die Diffusionsgeschwindigkeit von der thermischen Vorbehandlung der Legierungen abhängig ist, haben wir eine Reihe von Parallelversuchen durchgeführt, wobei die Preßkörper vor Beginn der Diffusion 1. 24 Stunden bei Trockeneisttemperatur getempert, 2. auf $350^\circ C$ erhitzt und rasch, innerhalb von 5 Minuten, abgeschreckt, 3. auf $350^\circ C$ erhitzt und dann langsam abgekühlt, insbesondere dicht

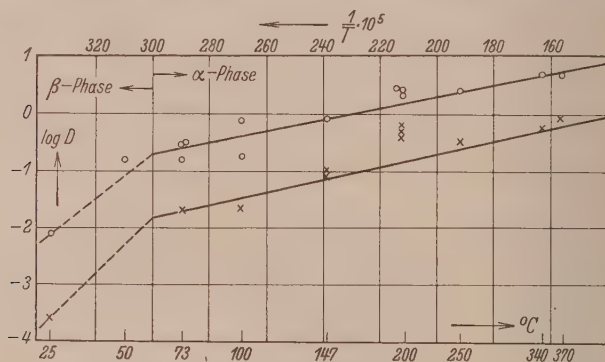


Fig. 12. Diffusionskonstanten.

$$\bigcirc = 1 Cu_{1.60}Se \rightarrow 3 Cu_{1.78}Se. \quad D = 190 \cdot e^{-2300/T}.$$

$$\times = 1 Cu_{1.78}Se \rightarrow 3 Cu_{1.60}Se. \quad D = 35 \cdot e^{-2600/T}.$$

oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes mehrere Stunden getempert wurden. Eine Abhängigkeit von der Art der Vorbehandlung konnte jedoch weder für die α - noch für die β -Phase festgestellt werden. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die bei der Diffusionsmethode erreichbare Meßgenauigkeit sehr viel geringer ist (vgl. Fig. 10 bis 12) als die der Leitfähigkeitsmethode.

Wie die in Fig. 13 dargestellten Isothermen zeigen, ändert sich die Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion mit der Konzentration der Legierungen im gleichen Sinne wie die spezifische Leitfähigkeit. Das Maximum der Isothermen (bei etwa $Cu_{1.78}Se$) fällt praktisch mit dem der Leitfähigkeitsisothermen (vgl. Fig. 2) zusammen. Dieser Parallelismus ist bemerkenswert; denn soweit bisher bekannt, be-

wirken die Faktoren, die die Ionenbeweglichkeit in Kristallgittern fördern, zumeist eine Verminderung der Elektronenleitfähigkeit¹⁾.

Das auffallendste Ergebnis unserer Untersuchungen ist der ungewöhnlich hohe Absolutwert der Diffusionskonstanten. Der gemessene Höchstwert ist mit $D_{450^\circ\text{C}} = 48,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$ (vgl. Tabelle 5) der höchste in kondensierter Phase (einschließlich der Flüssigkeiten) bisher gemessene Wert. Er übertrifft die Diffusionskonstante des $\alpha\text{-AgJ}$, des bestleitenden festen Elektrolyten, um mehr als das Zehnfache. Auch in der bei Zimmertemperatur beständigen Modifikation ist die Diffusionsgeschwindigkeit so groß, daß sie bequem gemessen werden konnte. Die Höchstwerte betrugen bei 50°C $D \approx 0,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$, bei 25°C $D \approx 0,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{Tag}^{-1}$. (vgl. Tabelle 5), sind also von der Größenordnung der Diffusion in wässrigen Lösungen.

Um die Zahlenwerte der Diffusionskonstanten bequem zugänglich zu machen, führen wir für die einzelnen Versuchsreihen Interpolationsgleichungen an (vgl. Fig. 10 bis 12). Sie beziehen sich auf die α -Phase und entsprechen den in die Figuren eingezeichneten Kurven.

Schlußbemerkungen.

I. Auf die ungewöhnlich hohen Absolutwerte der von uns gemessenen Konstanten der Ausbreitungsdiffusion ist bereits hingewiesen worden. Unter der vorläufigen Annahme, daß diese Konstanten mit den Konstanten der Selbstdiffusion identisch sind, berechnen sich in Verbindung mit den Werten der spezifischen Leitfähigkeit der Legierungen je nach Temperatur und Konzentration elektrolytische Überführungszahlen von $n_{\text{Cu}^+} = 10^{-3}$ bis 10^{-4} ; d. h. die Leitungsart ist bestimmt zu mehr als 99 % elektronischer Natur. In Wirklichkeit jedoch ist die Konstante der Ausbreitungsdiffusion um mehr als eine Zehnerpotenz größer als die Konstante der Selbstdiffusion. Die experimentelle Bestimmung der wirklichen Überführungszahlen wird in der folgenden Arbeit von H. REINHOLD und H. SEIDEL behandelt.

¹⁾ Vgl. analoge Beobachtungen am CuJ mit überschüssigem Jod bei K. NAGEL und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 71.

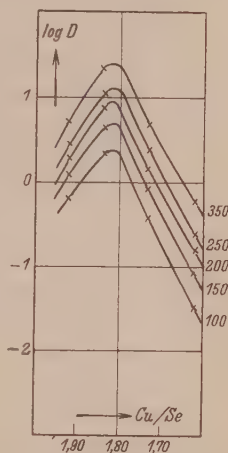


Fig. 13. Isothermen der Diffusionskonstante.

Nach einer kürzlich von C. WAGNER¹⁾ entwickelten Theorie ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion in festen Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung größer sein kann als die Selbstdiffusion der diffundierenden Bestandteile. Als Ursache wird die Ausbildung eines elektrischen Diffusionspotentials angenommen. Auf die experimentelle Prüfung der sich aus dieser Theorie ergebenden Folgerungen wird gleichfalls in der folgenden Arbeit eingegangen werden.

II. Die Fehlordnungslehre von C. WAGNER und W. SCHOTTKY²⁾, die von C. WAGNER³⁾ erweitert und für eine Reihe konkreter Beispiele experimentell geprüft worden ist, hat zum Verständnis der Leitungsvorgänge in Ionenleitern und elektronischen Halbleitern wesentlich beigetragen. C. WAGNER hat gezeigt, daß die Elektronenleitung in Halbleitern teils als Elektronen-Überschußleitung (z. B. ZnO , CdO), teils als Elektronen-Defektleitung (z. B. Cu_2O , NiO , CoO , FeO), teils als „Eigenhalbleitung“ (z. B. Fe_2O_3) auftritt. Die wichtigsten Kriterien für die verschiedenen Leitungsarten der Elektronen sind folgende:

Elektronen-Überschußleitung: Die spezifische Leitfähigkeit nimmt ab mit steigender Konzentration der negativen Komponente bzw. ihrem Partialdruck. In einer Differentialthermokette aus zwei Halbleiterstücken der gleichen Grundsubstanz mit verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung bzw. verschiedener spezifischer Leitfähigkeit fließt der negative thermoelektrische Strom an der kalten Kontaktstelle vom schlecht leitenden zum gut leitenden Halbleiterstück.

Elektronen-Defektleitung: Halbleiter mit Elektronen-Defektleitung verhalten sich gerade umgekehrt.

Eigenhalbleitung: Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Höhe der spezifischen Leitfähigkeit. Die Thermokraft entsprechender Differentialthermoketten ist gleich Null.

Der Temperaturkoeffizient der Halbleiterleitfähigkeit ist positiv, die Leitfähigkeit selbst ist meist relativ klein. Es ist daher zweckmäßig, den elektronischen Halbleitern die metallischen Elektronen-

¹⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 447. ²⁾ C. WAGNER und W. SCHOTTKY, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 163. ³⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181.

leiter gegenüberzustellen, die ein hohes spezifisches Leitvermögen und einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besitzen. Zu der letztgenannten Gruppe von Leitern gehören die von uns untersuchten halbmetalischen Legierungen des Silbers und Kupfers.

Die Anwendbarkeit der WAGNERSchen Kriterien ist an die Bedingung ideal verdünnter Lösungen geknüpft, d. h. geringer Fehlorderungsgrad und kleine spezifische Leitfähigkeit werden vorausgesetzt. Die quantitativen Aussagen der Theorie (Berechnung der Thermokraft der Differentialthermoketten aus den Leitfähigkeiten) wurden bisher für Halbleiter mit einer Leitfähigkeit bis zu etwa $10^2 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ experimentell bestätigt. Die Leitfähigkeiten der $\text{Cu}-\text{Se}$ -Legierungen sind bis zu etwa 100mal größer, so daß eine quantitative Anwendbarkeit der WAGNERSchen Theorie von vornherein nicht zu erwarten ist. Dagegen glauben wir, daß qualitative Schlüsse auch hier möglich sind. Aus unseren Untersuchungen ergibt sich demnach folgendes¹⁾:

1. Aus der Tatsache, daß sowohl die Elektronen- als auch die Cu^+ -Ionenleitfähigkeit mit dem Überschuß an Selen im Bereich der Legierungen von der Zusammensetzung Cu_2Se bis etwa $\text{Cu}_{1.78}\text{Se}$ zunimmt, ist auf Defektleitung sowohl der Elektronen als auch der Cu^+ -Ionen zu schließen (vgl. die analoge Schlußweise bei $\text{CuI}^2)$). Auf Grund dieser Kriterien ist ferner der Überschuß der elektro-negativen Komponente durch Bildung von Leerstellen im Teilgitter der Kationen und von Elektronen-Defektstellen zu deuten. In Übereinstimmung mit dieser Deutung sind die Ergebnisse der Strukturanalyse (siehe oben) und die Vorgänge bei der Bildung von Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung in fester Phase (vgl. Tabelle 1).

2. Aus der Richtung des thermoelektrischen Stromes in den Differentialthermoketten (in der kalten Kontaktstelle fließt der negative Strom vom gut leitenden zum schlecht leitenden Material) ergibt sich gleichfalls Elektronen-Defektleitung.

3. Die hohe spezifische Leitfähigkeit dagegen und der negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (metallische Leitfähigkeit)

¹⁾ Eine ausführlichere Diskussion behalten wir uns bis nach Abschluß der Untersuchungen über die Kupfer- und Silberlegierungen vor. ²⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 71.

deuten darauf hin, daß die Leitungselektronen zu einem wesentlichen Teil als Überschußelektronen vorhanden sind.

Die halbmatalischen Legierungen des Kupfers mit Selen (Schwefel und Tellur) lassen sich daher nicht ohne weiteres in das auf Grund der Fehlordnungstheorie aufgestellte Schema einordnen. Da dieses zunächst die Fälle umfaßt, bei denen die Voraussetzung der ideal verdünnten Lösung erfüllt ist, ist dies nicht weiter verwunderlich. Wir schließen aus unseren Ergebnissen, daß in den genannten Legierungen Elektronen-Überschußleitung und Elektronen-Defektleitung gleichzeitig nebeneinander auftreten. Die weitere Aufgabe besteht also, sofern eine korpuskulare Betrachtungsweise hier überhaupt noch einen Sinn hat, darin, die jeweiligen Anteile beider Leitungsarten voneinander zu trennen.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetalischen Legierungen ($Cu_{2-x}Se$)¹⁾. II.

Von

H. Reinhold und H. Seidel.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 37.)

1. Es wird eine Methode angegeben, die es gestattet, in halbmetalischen Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung ($Cu_{2-x}Se$) elektrolytische Überföhrungszahlen von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} nach der Gleichung:

$$n^+ = \frac{D_a \cdot F}{I} \cdot q \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{\text{stat.}}$$

zu bestimmen.

2. Es wurde festgestellt, daß die Konstante der Ausbreitungsdiffusion (D_a) in Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung um etwa eine Zehnerpotenz größer ist als die Selbstdiffusionskonstante (D_0) in diesen Phasen. Die aus einer Theorie von C. WAGNER folgende Beziehung:

$$D_a = D_0 \cdot \bar{c}_0 / \bar{c}$$

wurde näherungsweise bestätigt gefunden.

3. Infolge des in Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung sich ausbildenden elektrischen Diffusionspotentials findet auch bei fehlendem Konzentrationsgefälle eines Bestandteils (Cu^+ -Ionen) und auch gegen das Konzentrationsgefälle eine Diffusion dieses Bestandteils statt, wenn das Diffusionspotential durch das Konzentrationsgefälle eines zweiten beweglichen Bestandteils (Ag^+ -Ionen) erzeugt wird.

4. Überföhrungs-, Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen sowie die Bestimmung des LUDWIG-SORET-Effektes föhren übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit bzw. die „Ablösungsarbeit“ der Cu^+ -Ionen sehr klein ist. Die Cu -Ionen in Phasen der Zusammensetzung $Cu_{2-x}Se$ sind daher als nahezu frei beweglich anzusehen. Durch die Strukturuntersuchungen von P. RAHLFS wird dieses Ergebnis verständlich.

I. Problemstellung.

Diffusionsmessungen von H. REINHOLD und H. MÖHRING²⁾ ergaben für die Konstanten der Ausbreitungsdiffusion in halbmetalischen Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung etwa zehnmal höhere Werte als für die Konstanten der Platzwechseldiffusion in Phasen stöchiometrischer Zusammensetzung. Diese

¹⁾ Dissertation der Ludwigs-Universität zu Gießen, eingereicht am 1. April 1937 bei der Philosophischen Fakultät.

²⁾ H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 221.

Werte sind um ebensoviel höher auch als die Maximalwerte, die unter plausiblen Annahmen zu erwarten sind¹⁾, wenn man die Konstanten der Ausbreitungsdiffusion mit den Konstanten der Selbstdiffusion in diesen Phasen identifiziert. Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß bei der Ausbreitungsdiffusion Faktoren wirksam werden, die bei der reinen Platzwechseldiffusion bzw. bei der Selbstdiffusion keine Rolle spielen. In der Tat sind zwischen den beiden zum Konzentrationsausgleich führenden Vorgängen grundlegende Unterschiede vorhanden. Charakteristisch für die Platzwechseldiffusion ist es, daß in einem beliebigen Volumenelement des Kristalls die Zahl der Gitterpunkte des Kationen- und des Anionenteilgitters während der Dauer des Diffusionsvorganges keine Änderung erfährt. Indikatorionen und kristalleigene Ionen diffundieren in entgegengesetzter Richtung in stets äquivalentem Mengenverhältnis²⁾, wobei die Bedingung der Elektroneutralität ohne weiteres erfüllt ist. Die Ausbreitungsdiffusion dagegen ist ein in Richtung des Konzentrationsgefälles der diffundierenden Metallionen einseitig gerichteter Vorgang. Es muß daher angenommen werden, daß, um der Neutralitätsbedingung zu genügen, mit den in Richtung des Konzentrationsgefälles diffundierenden Metallionen eine äquivalente Menge der in diesen Phasen leicht beweglichen Elektronen mitwandert. Die Annahme der gleichzeitigen Wanderung von Metallionen + Elektronen in diesen Phasen, die die Grundlage einer quantitativen Theorie des Anlaufvorganges von C. WAGNER³⁾ bildet, ist für eine Reihe von Beispielen experimentell bestätigt worden⁴⁾. Von dieser Vorstellung ausgehend hat C. WAGNER⁵⁾ kürzlich insbesondere auch mit Rücksicht auf die von uns untersuchten Systeme eine Theorie der Ausbreitungsdiffusion entwickelt, nach der sich ergibt, daß die Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion infolge des bei gleichzeitiger Wanderung von Metallionen + Elektronen sich ausbildenden elektrischen Diffusionspotentials größer sein kann als die Selbstdiffusion bei fehlendem Konzentrationsgefälle, so daß die hohen Diffusionsgeschwindigkeiten

¹⁾ Vgl. W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Chemische Reaktion, Bd. II. 1937. ²⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1928) 253. C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, Z. Elektrochem. **39** (1933) 469. ³⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25; (B) **32** (1936) 447. ⁴⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 25. H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 178. H. REINHOLD und H. SEIDEL, Z. Elektrochem. **41** (1935) 499. ⁵⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 447.

qualitativ verständlich werden. Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist es daher, experimentell festzustellen, ob die von H. REINHOLD und H. MÖHRING gemessenen Konstanten der Ausbreitungsdiffusion von den Konstanten der Selbstdiffusion verschieden sind. Die Lösung dieser Aufgabe ist auf zwei Wegen versucht worden.

1. In der voranstehenden Arbeit ist gezeigt worden, daß die Elektrizitätsleitung in den halbmetalischen Legierungen als gemischte Leitung aufzufassen ist, deren elektrolytisch (durch Kationen) geleiteter Anteil gegenüber dem durch Elektronen geleiteten Anteil ($>99\%$ der Gesamtleitung) sehr stark zurücktritt. Der genauere Wert der Überföhrungszahlen der Kationen in diesen Phasen ($n^i \ll 1\%$) ist daher bis jetzt noch nicht ermittelt worden. Grundsätzlich besteht jedoch, da sich die Teilleitfähigkeiten der beweglichen Kristallbausteine entsprechend der Beziehung

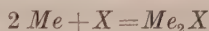
$$D_0^i = \frac{R \cdot T}{N} \cdot C \cdot \kappa^i \quad (1)$$

(D_0^i = Selbstdiffusionskonstante, $B^i = C \cdot \kappa^i$ = absolute Beweglichkeit der Bestandteile i) aus Diffusionsmessungen der Größenordnung nach berechnen lassen¹⁾, die Möglichkeit, Überföhrungszahlen ($n^i = \kappa^i / \kappa_0$) aus der Selbstdiffusionskonstante der Metallionen und der Gesamtleitfähigkeit (κ_0) näherungsweise zu berechnen. Falls es daher gelingt, die Überföhrungszahlen in halbmetalischen Legierungen auf einem unabhängigen Wege experimentell zu bestimmen, so kann man die so erhaltenen Werte mit denen vergleichen, die sich als Quotient der Konstanten der Ausbreitungsdiffusion und der Gesamtleitfähigkeit ergeben und so eine Entscheidung darüber herbeiföhren, ob die in der vorhergehenden Arbeit gefundenen hohen Werte der Konstanten der Ausbreitungsdiffusion mit den Konstanten der Selbstdiffusion in diesen Phasen identisch sind oder nicht.

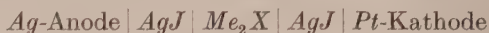
Wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist, stellen sich der genaueren Bestimmung des elektrolytischen Leitungsanteils der Verbindungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung Me_2X (α - Ag_2S , α - Ag_2Se , α - Ag_2Te) erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Der Grund, weshalb die direkte Elektrolyse dieser Verbindungen zwischen Metallelektroden nicht zum Ziele föhrt, ist die hohe „Anlaufgeschwindigkeit“, durch die die bei Stromdurchgang an den Elektroden bei entsprechend hohen Spannungen elektrolytisch ab-

¹⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, loc. cit. C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 11 (1930) 139.

geschiedenen elementaren Komponenten der Verbindungen unter Rückbildung der Verbindungen nach der chemischen Reaktion:



wieder beseitigt werden. Im Endergebnis sind daher in dieser Anordnung keine elektrolytischen Effekte nachweisbar, so daß die Verbindungen als reine Elektronenleiter erscheinen. Hinzu kommt, daß bei den hohen Leitfähigkeiten dieser Phasen die zur Abscheidung der Ionen notwendigen „Zersetzungsspannungen“ wegen der dazu erforderlichen hohen Stromdichten bei den früheren Versuchen wohl nicht erreicht wurden. Versucht man andererseits die genauere Unterscheidung zwischen Ionen- und Elektronenleitung nach C. TUBANDT dadurch zu treffen, daß man die Elektrolyse unter Verwendung von α -AgJ oder anderen rein elektrolytisch leitenden festen Salzen als „Hilfselektrolyten“ in der Anordnung:



durchführt, so erhält man umgekehrt, wieder als Folge der hohen Anlaufgeschwindigkeit, das äußere Bild rein elektrolytischer Leitungsart¹⁾.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6
Nr. der Schicht		$I = 0.0025 \text{ A}$ Gewichtsänderung pro $\sim 2 \text{ g}$	$t = 200^\circ \text{ C}$	$I = 5 \text{ A}$ Gewichtsänderung pro $\sim 2 \text{ g}$	$t = 200^\circ \text{ C}$
I	$Cu_{1.82}Se \text{ I}$	+ 0.0042	+ 0.1174	+ 0.0079	+ 0.7328
II	$Cu_{1.82}Se \text{ II}$	+ 0.0092		+ 0.0120	
III	$Cu_{1.82}Se \text{ III}$	+ 0.0202		+ 0.0250	
IV	$Cu_{1.82}Se \text{ IV}$	+ 0.0838		+ 0.0562	
V	$AgJ \text{ I}$	— 0.0010	keine Ag-Abscheidung	+ 0.6317	Ag-Abscheidung
VI	$AgJ \text{ II}$	— 0.0008		± 0.0000	
VII	$AgJ \text{ III}$	± 0.0000		± 0.0000	
VIII	$Ag\text{-Anode}$	— 0.1178	— 0.1178	— 0.7328	— 0.7328
	Ag im Coulometer		0.1178		0.7328

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung in Kombination mit Jodsilber elektro-

¹⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, loc. cit.

lysiert werden. Wir führen in Tabelle 1 zwei Versuche an¹⁾, die in der Anordnung



mit einer Stromstärke von 0.0025 A bzw. 5 A bei 200° C durchgeführt wurden. Die Versuche sind so zu deuten, daß die Cu—Se-Legierung gegenüber dem rein elektrolytisch leitenden α -AgJ als Kathode wirkt. Bei geringer Stromdichte (0.0025 A) reagieren die entladenen Ag^+ -Ionen des Jodsilbers quantitativ mit der Legierung, indem sie in die Leerstellen des Gitters eingebaut werden und sich durch Diffusion über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum der Legierung ausbreiten. Eine Abscheidung von metallischem Silber findet unter diesen Bedingungen nicht statt. Bei höherer Stromdichte dagegen (5 A) tritt nur ein Teil der entladenen Ag^+ -Ionen in die Cu—Se-Phase ein, während die Hauptmenge (etwa 86 %) in metallischer Form an der Phasengrenze $AgJ \mid Cu_{1.82}Se$ abgeschieden wird. Auch hier kann also aus den elektrolytischen Effekten kein quantitativer Schluß auf die Überführungszahlen der Legierung gezogen werden.

Infolge der störenden Sekundäreffekte konnte daher bisher nur ein oberer Grenzwert²⁾ des elektrolytisch geleiteten Stromanteils ($n^+ < 1\%$) mit einer Genauigkeit angegeben werden, der für die Lösung des hier behandelten Problems nicht ausreicht.

Während also die direkte Methode zur genaueren Bestimmung der Überführungszahlen dieser Phasen, die auf der Feststellung von durch den Ionentransport bewirkten Gewichtsänderungen beruht, versagt, besteht bei den halbmimetallischen Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung prinzipiell die Möglichkeit, ohne Verwendung von Hilfselektrolyten die Überführungszahlen der Metallionen, ähnlich wie bei elektrolytischen Lösungen, aus den Konzentrationsänderungen zu bestimmen, die bei der Elektrolyse in den Elektrodenräumen auftreten. Die zur Kathode wandernden Metallionen haben nämlich Gelegenheit, die dort vorhandenen Leerstellen zu besetzen, ohne daß es zur Metallabscheidung kommt, während gleichzeitig die Zahl der Leerstellen in der Nähe der Anode durch Abwanderung der Ionen vermehrt wird. Verwendet man zu diesen Versuchen mehrere Schichten in Form von Preßkörpern, so kann

¹⁾ Vgl. hierzu auch die Versuche von W. JOST und H. RÜBER (Z. physik. Chem. (B) 21 (1933) 48) mit α -Ag₂S. ²⁾ C. TUBANDT und H. REINHOLD, loc. cit. C. WAGNER, loc. cit.

die Bestimmung der Konzentrationsverschiebung wieder auf die sehr genau durchführbare Bestimmung von Gewichtsänderungen zurückgeführt werden (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7
Nr. der Schicht		Gewicht d. Schichten vor Strom- durchgang	Gewichts- änderung	$I = 5 \text{ A}$ $t = 200^\circ \text{ C}$	Gewichts- änderung	$I = 5 \text{ A}$ $t = 200^\circ \text{ C}$
I	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0183	+ 0.0012	\uparrow	- 0.0012	$+$
II	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0204	+ 0.0008		- 0.0007	
III	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0157	+ 0.0004		- 0.0005	
IV	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0007	± 0.0000		- 0.0002	
V	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0232	- 0.0002		+ 0.0001	
VI	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0053	- 0.0006		+ 0.0004	
VII	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0101	- 0.0007	$+$	+ 0.0010	\downarrow
VIII	$\text{Cu}_{1.89}\text{Se}$	2.0088	- 0.0011		+ 0.0013	

Die praktische Durchführung dieses Verfahrens wird beeinträchtigt durch die ungewöhnlich hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Metallionen in den von uns untersuchten Phasen. Die Geschwindigkeit der Rückdiffusion (Ausbreitungsdiffusion), die durch die an den Elektroden stattfindenden Konzentrationsänderungen veranlaßt wird, ist so groß, daß unbequem hohe Schichtdicken des zu elektrolysierenden Materials angewendet werden müßten, um die bei Überführungsmessungen für Kontrollzwecke notwendigen unveränderten Mittelschichten zu erhalten. Wir haben statt dessen umgekehrt die hohe Geschwindigkeit der Rückdiffusion zur Bestimmung der Überführungszahlen der elektrolytisch überführten Bestandteile halbmimetischer Legierungen ausgenutzt. Dem neuen Verfahren liegt die Überlegung zugrunde, daß die der elektrolytischen Überführung entgegenwirkende Rückdiffusion schließlich zu einem stationären Zustand führen muß, der durch ein stationäres Konzentrationsgefälle ausgezeichnet ist. Die Wanderung der Ionen kommt also zum Stillstand, so daß ein im stationären Zustand befindliches System einen idealen Elektronenleiter darstellt.

Es werde nun angenommen, daß Leitfähigkeit und Diffusion von der Konzentration unabhängig sind — eine Voraussetzung, die bei geringen Konzentrationsverschiebungen praktisch erfüllt sein wird. Dann kann die Überführungszahl der Kationen auf Grund folgenden Ansatzes berechnet werden:

Die durch Elektrolyse in der positiven Richtung transportierte Ionenmenge in Äquivalenten (S) beträgt in der Zeiteinheit (OHM'sches Gesetz):

$$\frac{dS_{\text{(Elektrolyse)}}}{dZ} = \frac{n^+ \cdot \kappa_0}{F} \cdot q \cdot \frac{dE}{dx} = \frac{n^+ \cdot I}{F}, \quad (2)$$

(n^+ = Überführungszahl der Kationen, κ_0 — spezifische Gesamtleitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, q — Querschnitt des Leiters in cm^2 , dE/dx = Potentialgefälle in $\text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$, I = Stromstärke in Ampere, $F = 96500$).

Die in entgegengesetzter Richtung infolge des entstehenden Konzentrationsgefälles durch Diffusion transportierte Ionenmenge beträgt (Erstes Ficksches Diffusionsgesetz):

$$\frac{dS_{\text{(Diffusion)}}}{dZ} = -D_a \cdot q \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (3)$$

(D_a = Konstante der Ausbreitungsdiffusion in $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, dc/dx = Konzentrationsgefälle in Äquivalenten $\cdot \text{cm}^{-4}$).

Die gesamte in der Zeiteinheit in Richtung des positiven Stromes transportierte Ionenmenge ist demnach:

$$\frac{dS_{\text{(Gesamt)}}}{dZ} = \frac{dS_{\text{(Elektrolyse)}}}{dZ} + \frac{dS_{\text{(Diffusion)}}}{dZ} = \frac{n^+ \cdot I}{F} - D_a \cdot q \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\text{stat.}}. \quad (4)$$

Diese ist nach Erreichung des stationären Zustandes gleich Null. Es folgt also für $dS_{\text{(Gesamt)}}/dZ = 0$

$$\frac{n^+ \cdot I}{F} = D_a \cdot q \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\text{stat.}}. \quad (5)$$

Daraus ergibt sich zunächst der Wert des stationären Konzentrationsgefälles zu:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\text{stat.}} = \frac{n^+ \cdot I}{D_a \cdot q \cdot F}. \quad (5a)$$

Er ist also für ein gegebenes System unter den gemachten Voraussetzungen direkt proportional der Stromdichte $J \cdot q$. Ferner ergibt sich für die Überführungszahl der Kationen die Beziehung:

$$n^+ = \frac{D_a \cdot F}{I} \cdot q \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\text{stat.}}. \quad (5b)$$

Danach kann die Bestimmung der Überführungszahlen bei gegebener Stromdichte auf die Bestimmung der Konstante der Ausbreitungsdiffusion und des stationären Konzentrationsgefälles zurückgeführt werden. Diese Werte sind mit denen zu vergleichen, die man als Quotient der Konstante der Ausbreitungsdiffusion bzw. der dieser nach Gleichung (1) entsprechenden elektrolytischen Teilleitfähigkeit und der Gesamtleitfähigkeit erhält.

2. Um die nach der ersten Methode gewonnenen Ergebnisse zu kontrollieren, haben wir versucht, die Selbstdiffusionskonstante in diesen Phasen nach der Indikatormethode (Ag^+ -Ionen als Indikator: Platzwechseldiffusion) direkt zu bestimmen. Es hat sich jedoch gezeigt (vgl. weiter unten), daß in homogenen Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung eine Platzwechseldiffusion auf diese Weise nicht zu erzwingen ist. Dagegen wurden Beobachtungen anderer Art gemacht, durch die die Schlußfolgerungen, die auf Grund von Ergebnissen der ersten Methode zu ziehen sind, in qualitativer Hinsicht bestätigt werden.

II. Experimenteller Teil.

1. Überführungszahlen (Cu^+ in $Cu_{2-x}Se$).

Die zu den Versuchen verwandten Präparate wurden jeweils in Mengen von etwa 100 g durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen von Elektrolytkupfer und reinstem Selen¹⁾ im Hochvakuum bei etwa 550° C hergestellt. Ihre Zusammensetzung wurde durch elektroanalytische Bestimmung des Kupfergehaltes aus cyankalischer Lösung kontrolliert. Verwendet wurden Legierungen von der Zusammensetzung $Cu_{1.95}Se$, $Cu_{1.89}Se$ und $Cu_{1.77}Se$. Sie entsprechen etwa den von H. REINHOLD und H. MÖHRING zur Bestimmung der Leitfähigkeit und der Ausbreitungsdiffusion benutzten Präparaten.

Zum qualitativen Nachweis des elektrolytischen Effektes führen wir in Tabelle 2 einen bei 200° C durchgeführten Versuch an, bei dem eine Kupfer—Selen-Legierung von der Zusammensetzung $Cu_{1.89}Se$ elektrolysiert wurde²⁾. Verwendet wurden acht gleich große und gleich (etwa 2 g) schwere Preßkörper, denen der Strom (5 A) mit Platinelektroden zugeführt wurde. Die Gewichtszunahme der Kathode benachbarten Schichten und die entsprechende Gewichtsabnahme der der Anode anliegenden Schichten zeigen an, daß positiv geladene (Cu^+ -) Ionen mit dem Strome wandern. Umkehr der Stromrichtung bewirkt in gleichen Zeiten (20 Stunden) eine etwa gleich große Gewichtsänderung mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Ver-

¹⁾ Für die kostenlose Überlassung einer größeren Menge besonders reinen Selens sind wir der Firma E. Merck zu Dank verpflichtet.

²⁾ Da die $Cu-Se$ -Legierungen auch gegen geringe Spuren von Sauerstoff empfindlich sind, mußte auf die Reinigung des Stickstoffs, der das luftdicht abgeschlossene Überführungsgefäß durchströmte, besondere Sorgfalt verwendet werden. Befriedigende Ergebnisse wurden erst erhalten, als zur Reinigung eine Apparatur nach KAUTZKY (Z. anorg. allg. Chem. 152 (1926) 342) verwendet wurde.

suche (bei denen der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist) lassen erkennen, daß die Elektrolyse ein annähernd lineares Konzentrationsgefälle hervorruft, woraus geschlossen werden kann, daß entsprechend den Annahmen unseres Ansatzes die spezifische Leitfähigkeit bei der geringfügigen Konzentrationsänderung innerhalb des Systems konstant bleibt (vgl. auch die in Fig. 1 bis 3 und die in Tabellen 3 bis 5 aufgeführten quantitativen Versuche).

Zunächst ist zu prüfen, wieweit die oben abgeleitete Beziehung für die hier behandelten halbmetalischen Legierungen gültig ist. Hierzu wird zweckmäßig Gleichung (5a) in der Form

$$\Delta c = \frac{n^+ \cdot I}{D_a \cdot q \cdot F} \cdot \Delta x \quad (5c)$$

bzw. da bei konstanter Temperatur für einen gegebenen Probekörper n^+ , q und D_a konstant sind, in der Form

$$\Delta c = \text{const} \cdot I \cdot \Delta x \quad (5d)$$

Tabelle 3. Elektrolyse von $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$. $q = 0.955 \text{ cm}^2$, $t = 150^\circ \text{C}$, $I = 1 \text{ A}$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr. der Schicht	Cu/Se vor der Elektro- lyse	Höhe der Schichten in cm	Gewicht der Schichten		nach Kon- zentrat.- Ausgleich	Gewichtsänderung 5--6 in Äquival. 10 ⁵ g	Cu/Se nach der Elektro- lyse	$\Delta c \cdot 10^4$ Äquival. cm ⁻³	$\Delta c / \Delta x \cdot 10^4$ Äquivalente cm ⁻⁴	
			vor Stromdurchgang	nach						
Versuch Nr. 1.										
I	1.7742	0.3755	1.9997	2.0349	2.0361	— 0.0012	1.8289	— 0.53	I/XII: 0.26	
II	1.7742	0.3765	2.0079	2.0440	2.0449	— 0.0009	1.8295	— 0.39	II/XI: 0.24	
III	1.7742	0.3765	2.0050	2.0440	2.0445	— 0.0005	1.8299	— 0.22	III X: 0.24	
IV	1.7742	0.3745	2.0078	2.0411	2.0420	— 0.0009	1.8295	— 0.40		
V	1.7742	0.3760	2.0080	2.0448	2.0453	— 0.0005	1.8299	— 0.22	III/X: 0.24	
VI	1.7742	0.3710	1.9976	2.0344	2.0347	— 0.0003	1.8302	— 0.13		
VII	1.8827	0.3685	1.9951	1.9575	1.9573	+ 0.0002	1.8311	+ 0.09	IV IX: 0.36	
VIII	1.8827	0.3640	1.9729	1.9356	1.9351	+ 0.0005	1.8315	+ 0.23	V VII: 0.40	
IX	1.8827	0.3665	2.0002	1.9632	1.9626	+ 0.0006	1.8317	+ 0.27		
X	1.8827	0.3660	1.9905	1.9538	1.9529	+ 0.0009	1.8320	+ 0.40		
XI	1.8827	0.3685	2.0002	1.9635	1.9626	+ 0.0009	1.8322	+ 0.40	VI/VII: 0.60	
XII	1.8827	0.3665	1.9951	1.9587	1.9575	+ 0.0012	1.8327	+ 0.54		

Tabelle 4. Elektrolyse von $Cu_{1-83}Se$. $q = 0.955 \text{ cm}^3$, $t = 150^\circ \text{ C}$, $I = 2.5 \text{ A}$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr. der Schicht	Cu/Se vor der Elektro- lyse	Höhe der Schichten in cm	Gewicht der Schichten		nach Kon- zentrat.- Ausgleich	Gewichtsänderung 5—6 in		Cu/Se nach der Elektro- lyse	$\Delta c \cdot 10^4$ Äquival. $\cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta c / \Delta x \cdot 10^4$ Äquivalente $\cdot \text{cm}^{-4}$
			vor	nach		Äquival. 10^5				
Versuch Nr. 15a.										
I	1'8275	0'3785	2'0404	2'0398	2'0404	—	0'0006	1'8266	— 0'16	I/II: 0'88
II	1'8275	0'3745	1'9663	1'9667	1'9661	+	0'0006	1'8285	+ 0'17	
Versuch Nr. 15b.										
I	1'8275	0'3790	2'0423	2'0404	2'0423	—	0'0019	1'8247	— 0'83	I/IV: 1'32
II	1'8275	0'3790	2'0405	2'0398	2'0402	—	0'0004	1'8269	— 0'17	
III	1'8275	0'3735	1'9722	1'9726	1'9718	+	0'0008	1'8287	+ 0'35	II/III: 1'40
IV	1'8275	0'3740	1'9622	1'9634	1'9619	+	0'0015	1'8299	+ 0'66	
Versuch Nr. 15c.										
I	1'8275	0'3755	2'0349	2'0318	2'0347	—	0'0029	1'8232	— 1'27	I/VI: 1'32
II	1'8275	0'3805	2'0389	2'0369	2'0386	—	0'0017	1'8250	— 0'74	
III	1'8275	0'3780	2'0360	2'0355	2'0360	—	0'0005	2'8269	— 0'22	II/V: 1'31
IV	1'8275	0'3745	1'9671	1'9678	1'9669	+	0'0009	1'8289	+ 0'40	
V	1'8275	0'3745	1'9709	1'9724	1'9707	+	0'0017	1'8298	+ 0'75	III/IV: 1'63
VI	1'8275	0'3665	1'9623	1'9648	1'9620	+	0'0028	1'8319	+ 1'20	

Tabelle 5. Elektrolyse von $Cu_{1-ss}Se$. $q = 0.955 \text{ cm}^2$, $t = 150^\circ \text{C}$, $I = 5 \text{ A}$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr. der Schicht	Cu/Se vor der Elektrolyse	Höhe der Schichten in cm	Gewicht der Schichten		nach Konzentrat.-Ausgleich	Gewichtsänderung 5—6 in Äquival. 10^5 g		Cu/Se nach der Elektrolyse	$\Delta c \cdot 10^4$ Äquival. cm^{-3}	$\Delta c/4x \cdot 10^4$ Äquivalente cm^{-4}
			vor	nach Stromdurchgang		Äquival. 10^5	g			
			Versuch Nr. 6a.							
I	1.7742	0.3785	2.0056	2.0392	2.0406	— 0.0004	— 0.63	1.8269	— 0.17	I, II: 0.93
II	1.8827	0.3745	2.0021	1.9680	1.9666	+ 0.0004	+ 0.63	1.8297	+ 0.18	
Versuch Nr. 6b.										
I	1.7742	0.3790	2.0075	2.0384	2.0424	— 0.0040	— 6.29	1.8215	— 1.74	I IV: 2.94
II	1.7742	0.3790	2.0057	2.0392	2.0405	— 0.0013	— 2.04	1.8256	— 0.56	
III	1.8827	0.3735	2.0082	1.9738	1.9725	+ 0.0013	+ 2.04	1.8295	+ 0.57	II/III: 3.02
IV	1.8827	0.3740	1.9973	1.9661	1.9625	+ 0.0036	+ 5.66	1.8332	+ 1.58	
Versuch Nr. 6c.										
I	1.7742	0.3755	2.0012	2.0293	2.0349	— 0.0056	— 8.80	1.8191	— 2.46	I/VI: 2.78
II	1.7742	0.3805	2.0048	2.0350	2.0392	— 0.0042	— 6.60	1.8213	— 1.82	
III	1.7742	0.3780	2.0016	2.0345	2.0361	— 0.0016	— 2.51	1.8252	— 0.70	II V: 3.04
IV	1.8827	0.3745	2.0030	1.9689	1.9675	+ 0.0014	+ 2.20	1.8294	+ 0.62	
V	1.8827	0.3745	2.0053	1.9748	1.9711	+ 0.0037	+ 5.82	1.8333	+ 1.63	III/IV: 3.48
VI	1.8827	0.3665	1.9966	1.9686	1.9624	+ 0.0062	+ 9.75	1.8372	+ 2.78	

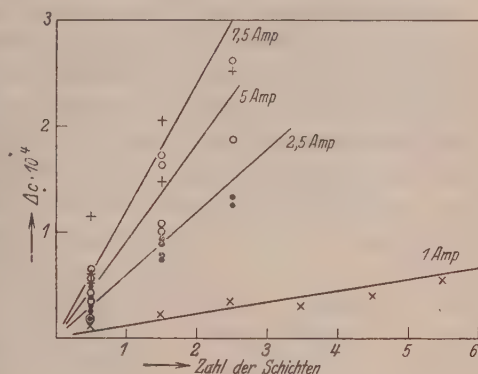
benutzt, wonach die Konzentrationsänderung Δc proportional der Stromstärke und der Schichtdicke ist.

Zur Prüfung der Abhängigkeit des Konzentrationseffektes von der Schichtdicke wurden bei konstanter Temperatur jeweils drei durch Platinbleche voneinander getrennte Systeme von je zwei bzw. vier bzw. sechs gleich hohen und gleich schweren Schichten der Legierung ($q = 0.955 \text{ cm}^2$) hintereinander geschaltet, so daß die Stromdichte der drei Systeme gleich war (Beispiel siehe Tabelle 4 und 5). Zur Verstärkung des Konzentrationseffektes wurden bei kleiner Stromdichte ($I = 1 \text{ A}$) gelegentlich auch Systeme von zwölf Schichten elektrolysiert (Beispiel siehe Tabelle 3). In dieser Anordnung wurde die Elektrolyse zur Prüfung der Abhängigkeit des Konzentrationseffektes von der Stromdichte mit den Stromstärken 1, 2.5, 5 und 7.5 A durchgeführt. Hierbei wurde bei einem Teil der Versuche (Beispiel siehe Tabelle 4) von Systemen mit gleicher Konzentration ausgegangen, deren Elektrolyse bis zur Erreichung des stationären Zustandes durchgeführt wurde. Der Endzustand wird dadurch erkannt, daß bei fortgesetzter Elektrolyse keine weiteren Gewichtsänderungen der einzelnen Systemteile eintreten. Um die nach diesem Verfahren (Methode 1a) zur Erreichung des Endzustandes notwendigen unbequem großen Versuchszeiten (je nach Stromstärke und Schichtdicke 3 bis 5 Tage) herabzusetzen und zugleich den Nachweis zu erbringen, daß die Elektrolyse zu definierten Endzuständen führt, wurde (Methode 1b) von der hohen Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion in folgender Weise Gebrauch gemacht:

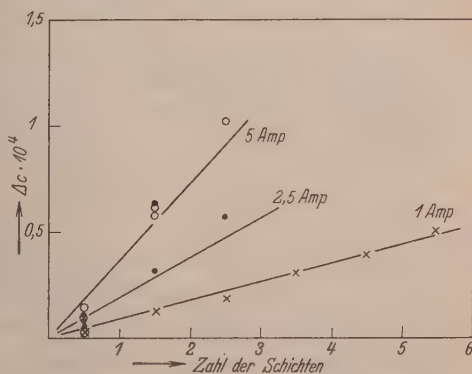
Statt von Schichten gleicher Konzentration auszugehen, wurden die zu elektrolysierenden Systeme je zur Hälfte aus Schichten verschiedener Konzentrationen zusammengesetzt (vgl. Spalte 2, Tabelle 3 und 5). Während gleichzeitig der positive Strom, um den vollständigen Konzentrationsausgleich zu verhindern, das System in Richtung der höheren Konzentration durchfloß, wurde der stationäre Endzustand durch die rasch verlaufende Diffusion in 1 bis 2 Tagen von der anderen Seite als bei Methode 1a erreicht. Zum Abschluß jedes einzelnen Versuches wurden die Systeme nach der Elektrolyse noch einmal ohne Stromdurchgang bis zum völligen Konzentrationsausgleich erhitzt (Spalte 6 der Tabellen). Die dabei zu beobachtenden Gewichtsunterschiede gegenüber dem Gewicht der vorher im stationären Zustand befindlichen Systemteile (Spalte 7) stellen dann den der Konzentrationsänderung Δc proportionalen elektrolytischen Effekt

dar, der bei der Berechnung zugrunde gelegt wurde. Bei den nach Methode 1a durchgeführten Versuchen (Ausgangsmaterial: Schichten gleicher Konzentration) stellt die Feststellung der Übereinstimmung der ursprünglichen Gewichte mit den bei Abschluß des Versuches nach Konzentrationsausgleich erhaltenen Gewichten zugleich eine Kontrolle dafür dar, wieweit bei den einzelnen Versuchen zufällige Störungen vermieden worden sind (vgl. Tabelle 4, Spalte 4 und 6). Gegebenenfalls wurden auch bei den nach Methode 1a durchgeführten Versuchen die zuletzt erhaltenen Gewichte zur Berechnung der elektrolytischen Effekte benutzt. Die Absolutwerte der durch Elektrolyse bewirkten Konzentrationsänderungen der einzelnen Schichten sind sehr gering (vgl. Spalte 7 der Tabellen). Sie betragen etwa 1 bis 5 mg Kupfer pro Schicht (= etwa 2 g), so daß ihre genaue Bestimmung durch chemische Analyse kaum möglich wäre. Nach dem Wägevorgang jedoch läßt sich ihre Bestimmung bequem und hinreichend genau durchführen, um wenigstens die Größenordnung der Überföhrungszahlen mit Sicherheit bestimmen zu können.

Die Daten, die zur Prüfung der Abhängigkeit des elektrolytischen Effektes von der Schichtdicke und der Stromstärke notwendig sind (Δc), sind in Spalte 10 (Tabelle 3 bis 5) in Äquivalenten $\cdot \text{cm}^{-3}$ auf-

Fig. 1. $\text{Cu}_{18.3}\text{Se}$; $\Delta c = f(I)$.

× — × $I = 1 \text{ A.}$ • • $I = 2.5 \text{ A.}$
 o — o $I = 5 \text{ A.}$: : $I = 7.5 \text{ A.}$

Fig. 2. $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$; $t = 210^\circ \text{C}$, $\Delta c = f(I)$.

× — × $I = 1 \text{ A.}$ • • $I = 2.5 \text{ A.}$
 o — o $I = 5 \text{ A.}$

geführt. Zur Prüfung der Beziehung sind für eine Legierung von der Konzentration $Cu_{1.83}Se$ die Ergebnisse sämtlicher Versuche bei zwei Temperaturen, 150° und $210^\circ C$, zunächst graphisch dargestellt worden (Fig. 1 und 2). Hierzu wurde zur Vereinfachung der Darstellung aus den Werten für je zwei symmetrisch zueinander liegenden Schichten (z. B. Schicht I und XII, II und XI, ... bzw. Schicht I und VI, II und V, ...) ohne Rücksicht auf das Vorzeichen der Mittelwert gebildet und als Abszisse die halbe Zahl der Schichten aufgetragen. Ferner wurden, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß auch innerhalb der einzelnen Schichten ein Konzentrationsgefälle besteht, die Konzentrations-

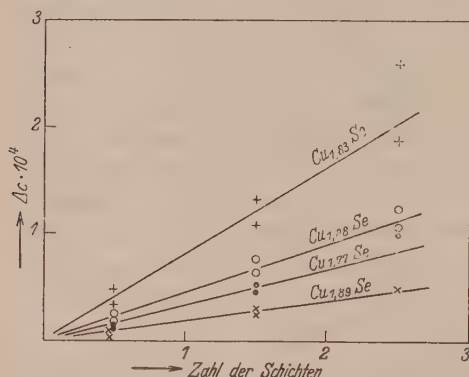


Fig. 3. $\Delta c = f(Cu/Se)$. $t = 150^\circ C$, $I = 5 A$.

●—● $Cu_{1.77}Se$. +—+ $Cu_{1.83}Se$.
○—○ $Cu_{1.88}Se$. ×—× $Cu_{1.89}Se$.

Konzentrationen der Legierungen bei konstanter Stromstärke ($I = 5 A$) und konstanter Temperatur ($t = 150^\circ C$) zur Darstellung gebracht.

Unter Spalte 11 der Tabellen 3 bis 5 sind die Werte für das Konzentrationsgefälle $\Delta c/\Delta x$ in Äquivalenten $\cdot cm^{-4}$ aufgeführt. Da die stationären Konzentrationen der einzelnen Schichten bekannt sind, können für die aus mehr als zwei Schichten bestehenden Systeme mehrere Werte für $\Delta c/\Delta x$ angegeben werden. Zur Berechnung der Einzelwerte sind wieder symmetrisch zueinander liegende Schichten benutzt worden, wobei der Abstand Δx von Mitte zu Mitte der Schichten gerechnet wurde. Die Schichten, auf die die Angaben beziehen, sind in Spalte 11 verzeichnet. Um auch zahlenmäßig festzustellen, wieweit die in Fig. 1 und 2 qualitativ geprüfte Abhängigkeit der elektrolytischen Effekte von der Stromstärke vor-

steht, die Konzentrationswerte auf die Mitte der einzelnen Schichten bezogen. Die Neigungen der ausgezogenen Kurven ($= 2 \cdot \Delta c/\Delta x$) stehen entsprechend der Gleichung (5) im Verhältnis der Stromstärken, und man erkennt, daß ihnen die experimentell gefundenen Werte annähernd entsprechen. In analoger Weise wird in Fig. 3 die Abhängigkeit des elektrolytischen Konzentrationseffektes von der

handen ist, haben wir aus sämtlichen Versuchen¹⁾ die in Spalte 11 aufgeführten Einzelwerte von $\Delta c/\Delta x$, die noch eine beträchtliche durch die Kleinheit der Effekte bedingte Streuung, im Mittel von 25 bis 30 %, aufweisen, für die einzelnen Stromstärken zu Mittelwerten (aus je sechs bzw. zwölf Einzelwerten) vereinigt. Da die Konzentrationseffekte im gleichen Verhältnis wie die Schichtdicken anwachsen und infolgedessen auch die Zuverlässigkeit der aus diesen zu berechnenden Überführungszahlen im Verhältnis der Schichtdicken zunimmt, wurden bei der Mittelbildung den Einzelwerten verschiedene Gewichte beigelegt, die im Verhältnis der Schichtdicken stehen, auf die sich die Einzelwerte beziehen (1:2:3:[4:5]). Diese Mittelwerte sollten sich entsprechend der Gleichung (5) verhalten wie die zugehörigen Stromstärken. Der Vergleich der in Tabelle 6 unter $\Delta c/\Delta x$ gef. und $\Delta c/\Delta x$ ber. aufgeführten Werte zeigt, daß diese Forderung bei einer mittleren Abweichung von etwa 20 % innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode erfüllt ist.

Tabelle 6. Elektrolyse von $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$.

	1 A	2.5 A	5 A	7.5 A
$t = 150^\circ \text{C.}$ Mittelwert: $n^+ = 1.8 \cdot 10^{-4}$				
$\frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot 10^4$ { gef.	$0.29 \pm 33\%$	$1.53 \pm 22\%$	$2.43 \pm 25\%$	$3.19 \pm 33\%$
ber.	0.42	1.06	2.12	(3.19)
$\frac{\Delta c}{\Delta x}$ gef.	0.70	1.44	1.14	(1.00)
$\frac{\Delta c}{\Delta x}$ ber.				
$n^+ \cdot 10^4$	1.1	2.4	1.9	1.6
$t = 210^\circ \text{C.}$ Mittelwert: $n^+ = 1.5 \cdot 10^{-4}$				
$\frac{\Delta c}{\Delta x} \cdot 10^4$ { gef.	$0.24 \pm 13\%$	$0.52 \pm 17\%$	$0.97 \pm 30\%$	—
ber.	0.19	0.48	(0.97)	—
$\frac{\Delta c}{\Delta x}$ gef.	1.26	1.08	(1.00)	—
$\frac{\Delta c}{\Delta x}$ ber.				
$n^+ \cdot 10^4$	1.7	1.5	1.4	—

Damit ist der experimentelle Nachweis geführt, daß die zur Ableitung der Gleichung gemachten Annahmen für die hier behandelten halbmimetallischen Legierungen zutreffen, so daß es gerechtfertigt erscheint, die Überführungszahlen nach der dort abgeleiteten Beziehung zu berechnen. In Tabelle 6 sind für die einzelnen Stromstärken die

¹⁾ Aus Gründen der Raumersparnis führen wir in Tabelle 3 bis 5 nur einzelne Versuche als Beispiel an.

den Mittelwerten von $\Delta c/\Delta x$ gef. entsprechenden Überführungszahlen verzeichnet. Sie sind entsprechend den Voraussetzungen der Gleichung (5) innerhalb der Fehlergrenze von der Stromstärke unabhängig. Der Mittelwert aus allen Werten für n^+ ist am Kopf der Tabelle verzeichnet. In entsprechender Weise wurde die Auswertung für die übrigen Legierungen vorgenommen (vgl. Tabelle 7, Spalte 2 und 4). Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß die elektrolytische Leitung der Legierung etwa $1/10\,000$ bis $1/100\,000$ der Gesamtleitfähigkeit beträgt. Immerhin sind die Absolutwerte der elektrolytischen Teilleitfähigkeit noch recht beachtlich, sie erreichen (vgl. Tabelle 7, Spalte 6) mit: κ^{Cu^+} gef. $\cong 0.1 \cdot \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ etwa die Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen molarer Konzentration.

Tabelle 7.

Überführungszahlen der halbmimetallischen Legierungen $Cu_{2-x}Se$.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\Delta c/\Delta x \cdot 10^4$ Äquiva- lente $\cdot \text{cm}^{-4}$	$D_u^{Cu^+} \cdot 10^5$ cm^2 $\cdot \text{sec}^{-1}$	$n^+ \cdot 10^4$		κ_0 Ohm^{-1} $\cdot \text{cm}^{-1}$	$\kappa^{Cu^+} \text{ Ohm}^{-1}$ $\cdot \text{cm}^{-1}$		$\frac{\kappa^{Cu^+} \text{ ber.}}{\kappa^{Cu^+} \text{ gef.}}$	
			gef.	ber. ¹⁾		gef.	ber. ²⁾		$\frac{\bar{c}_0}{\bar{c}}$

 $t = 150^\circ \text{C.}$

$Cu_{1.58}Se$	—	0.2	—	—	4600	—	—	—	—
$Cu_{1.77}Se$	$0.9 \pm 17\%$	4.2	0.7	11.0	6800	0.47	7.3	15	8
$Cu_{1.83}Se$	$2.4 \pm 25\%$	4.1	1.8	9.1	5000	0.90	4.7	5	11
$Cu_{1.88}Se$	$1.2 \pm 24\%$	2.4	0.6	7.8	3100	0.18	2.5	14	16
$Cu_{1.89}Se$	$0.5 \pm 10\%$	2.2	0.2	7.1	2900	0.06	2.0	33	18
$Cu_{2.00}Se$	—	—	—	—	2100	—	—	—	—

 $t = 210^\circ \text{C.}$

$Cu_{1.58}Se$	—	0.4	—	—	3700	—	—	—	—
$Cu_{1.77}Se$	—	9.0	—	22	5400	—	12.0	—	8
$Cu_{1.83}Se$	$0.9 \pm 30\%$	7.3	1.4	19	4000	0.56	7.5	13	11
$Cu_{1.88}Se$	$2.0 \pm 45\%$	2.8	1.0	13	2700	0.27	3.5	13	16
$Cu_{1.89}Se$	—	2.6	—	14	2500	—	3.5	—	18
$Cu_{2.00}Se$	—	—	—	—	1800	—	—	—	—

In Tabelle 7 ist das Gesamtergebnis für vier Legierungen und zwei Temperaturen zusammengestellt. Sie gestattet ferner den Vergleich von Gesamtleitfähigkeit (κ_0) und Teilleitfähigkeit (κ^{Cu^+} gef.

$$1) n^+ \text{ ber.} = \frac{\kappa^{Cu^+} \text{ ber.}}{\kappa_0}$$

$$2) \text{ Berechnet nach Gleichung (1) mit } D_{0i} = D_u^{Cu^+}$$

$\cdot n^+$ gef. $\cdot z_0$), sowie der Konstante der Ausbreitungsdiffusion ($D_a^{(u)}$) der Legierungen und die Abhängigkeit dieser Größen von der Konzentration. Es zeigt sich, daß alle drei Größen mit abnehmendem Gehalt der Legierungen an Kupfer bis zu einem Maximum zunehmen, um dann wieder abzufallen. Die maximalen Werte besitzen die Legierungen von der Zusammensetzung etwa $Cu_{1.77}Se$, nur für die elektrolytische Teilleitfähigkeit ($\kappa^{(u)}$ gef.) erscheint die Konzentration des Maximums um einen geringen Betrag verschoben ($\sim Cu_{1.83}Se$).

Bemerkenswert ist die geringe Temperaturabhängigkeit der elektrolytischen Teilleitfähigkeiten ($\kappa^{(u)}$ gef. bzw. $\kappa^{(u)}$ ber.). Für die aus den Überführungsmessungen ($n^{(u)}$ gef.) berechneten Werte ergibt sich sogar ein schwach negativer Wert des Temperaturkoeffizienten. Wenn diesen Zahlen entsprechend der bei den Überführungszahlen erreichten Meßgenauigkeit auch keine große Bedeutung beigemessen werden darf (temperaturunabhängige Ionenleitfähigkeit würde wegen des negativen Temperaturkoeffizienten der Gesamtleitfähigkeit bereits einen negativen Temperaturkoeffizienten der Überführungszahlen ergeben), so darf jedenfalls geschlossen werden, daß der Temperaturkoeffizient der Ionenleitfähigkeit bzw. die Ablösungsarbeit der Leitungionen gering ist.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen im Sinne der Problemstellung ist die Feststellung, daß die experimentell gefundenen Überführungszahlen um etwa eine Zehnerpotenz kleiner sind als die nach dem oben angegebenen Verfahren berechneten (vgl. Tabelle 7, Spalte 4 und 5). Im gleichen Verhältnis ist daher die Konstante der Ausbreitungsdiffusion größer als die Selbstdiffusionskonstante.

2. Fremddiffusion (Ag^+ in $Cu_{2-x}Se$).

Die Fremddiffusion wurde ursprünglich in der Absicht untersucht, mit Hilfe der Indikatormethode eine weitere Kontrolle darüber vorzunehmen, ob die von H. REINHOLD und H. MÖHRING gefundenen abnorm hohen Werte der Ausbreitungsdiffusionskonstante mit der Selbstdiffusionskonstante der Legierungen identisch sind oder nicht. Hierzu wurde entsprechend der in früheren Untersuchungen¹⁾ bei festen Salzen stöchiometrischer Zusammensetzung angewandten Vierschichtenmethode so vorgegangen, daß auch bei den Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung in einer der Diffusions-

¹⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. anorg. allg. Chem. 117 (1928) 253.

schichten ein Teil des Kupfers durch eine äquivalente Menge von Silber als „Indikator“ ersetzt wurde. Die Gesamtkonzentration der Kationen (Cu^+ bzw. $[Cu^+ + Ag^+]$) war also in allen Schichten gleich groß (vgl. Tabelle 8). Die Bestimmung des Diffusionseffektes geschah

Tabelle 8.

Gleichzeitige Diffusion von Cu^+ - und Ag^+ -Ionen in $(CuAg)_{2-1}Se$. $t = 200^\circ C$.

	Gewicht vor d. Versuch g	Gewichtsänderung in mg nach Stunden						
		1	2	3	5	24	48	288
$Cu_{1.70}Ag_{0.19}Se$ I. . .	2.0024	+ 6.8	+ 7.5	+ 5.4	+ 0.6	- 28.6	- 45.9	- 61.8
$Cu_{1.89}Se$ II	1.9998	- 2.6	+ 5.6	+ 7.9	+ 11.3	+ 22.4	+ 23.9	+ 20.1
$Cu_{1.89}Se$ III	1.9776	- 2.3	- 6.1	- 6.1	- 4.8	+ 7.0	+ 14.7	+ 20.3
$Cu_{1.89}Se$ IV	1.9932	- 1.9	- 7.0	- 7.2	- 7.1	- 0.8	+ 7.3	+ 20.4

zunächst wieder durch Ermittlung der durch den Diffusionsvorgang hervorgerufenen Gewichtsänderungen der vier Schichten. Bei einer Platzwechseldiffusion würden Ag^+ - und Cu^+ -Ionen in entgegengesetzter Richtung in äquivalentem Mengenverhältnis diffundieren; die ursprünglich silberfreien Schichten würden also entsprechend dem höheren Atomgewicht des Silbers eine Gewichtszunahme, die silberhaltige Schicht eine gleich große Gewichtsabnahme erfahren. Der in Tabelle 8 aufgeführte Versuch zeigt jedoch, daß bei Beginn der Diffusion Gewichtsänderungen mit umgekehrtem Vorzeichen auftreten, als nach diesem Mechanismus zu erwarten wäre. Erst nach längerer Diffusionsdauer kehren sich nach Durchlaufen aller möglichen Zwischenzustände die Vorzeichen der Gewichtsänderungen um, bis schließlich, hier nach etwa 12 Tagen, der vollständige Ausgleich der Konzentrationen erreicht ist. Der Versuch zeigt, daß die Diffusion kein einheitlicher Vorgang ist, sondern daß sich zwei Vorgänge überlagern, die zueinander nicht im stöchiometrischen Verhältnis stehen, wie bei der Platzwechseldiffusion.

Zur Deutung machten wir die vorläufige Annahme, daß die Diffusion der Ag^+ - und Cu^+ -Ionen, für die ja bei Beginn des Vorganges ein Konzentrationsgefälle in entgegengesetzter Richtung besteht, unabhängig voneinander erfolgt. Aus dem Versuchsverlauf wäre dann, da das Konzentrationsgefälle für beide Ionenarten — mit entgegengesetztem Vorzeichen — gleich groß ist, zu schließen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Cu^+ -Ionen gegenüber der der Ag^+ -Ionen groß ist (vgl. weiter unten) und daher früher zu einer

gleichmäßigen Verteilung der Cu^+ -Ionen auf alle vier Schichten führt. Erst wenn dieser Zustand annähernd erreicht ist (im angeführten Beispiel nach etwa 1 bis 2 Tagen), ist die Diffusion der Ag^+ -Ionen für das Vorzeichen der auftretenden Gewichtsänderungen der Schichten maßgebend.

Falls die Deutung des Effektes durch die Annahme einer unabhängigen Diffusion beider Bestandteile infolge eines Konzentrationsgefälles ausreichend ist, dann sollte es möglich sein, die Diffusion des gitterfremden Bestandteils (Ag^+ -Ionen) störungsfrei zu ermitteln, wenn die Konzentration des zweiten diffusionsfähigen Bestandteils (Cu^+ -Ionen) in allen vier Schichten von vornherein gleich ist. Von dieser Überlegung ausgehend wurden Versuche mit vier Schichten gleicher Cu^+ -Konzentration durchgeführt, von denen die erste eine geringe zusätzliche Menge (~ 3 Äquivalentprozent) von Ag^+ -Ionen enthielt. Es sollte also die Diffusion der Ag^+ -Ionen bei konstanter Konzentration der Cu^+ -Ionen gemessen werden.

Zur Durchführung dieser Versuche erwies es sich als notwendig, die Gleichheit der Cu^+ -Konzentration der ursprünglich silberfreien und der silberhaltigen Präparate sorgfältig zu kontrollieren. Da uns die analytischen Methoden nicht genau genug erschienen, wurde hierzu die Diffusionsmethode unter Benutzung des Wägeverfahrens in folgender Weise ausgenutzt: Eine überschüssiges Silber in bekannter Menge enthaltende Schicht wurde mit zwei weiteren silberfreien Schichten kombiniert und bis zum völligen Konzentrationsausgleich auf etwa $200^\circ C$ erhitzt. Die dabei auftretenden Gewichtsänderungen der drei Schichten lassen sich unter der Voraussetzung, daß die ursprünglichen Cu -Konzentrationen in den drei Schichten gleich sind, aus den bekannten Gewichtsmengen des Silbers berechnen. Übereinstimmung zwischen berechneter und gefundener Gewichtsänderung beweist daher die vorausgesetzte Gleichheit des Kupfergehaltes der drei Schichten. Andernfalls kann aus dem Unterschied die nachträglich zuzufügende Menge von Kupfer oder Selen berechnet werden.— Die in Tabelle 9 aufgeführten Versuche zeigen, daß nach dieser Methode die Analyse mit sehr hoher Genauigkeit durchgeführt werden kann, bzw. daß die Cu -Konzentrationen der verwendeten Präparate weitgehend einander gleich sind.

Mit diesen Präparaten nach der Vierschichtenmethode durchgeführte Versuche (Tabellen 10 bis 12) ergaben, wie erwartet, zunächst das richtige Vorzeichen der durch den Diffusionsvorgang bewirkten

Tabelle 9. Konzentrationsbestimmung der halbmetallischen Legierung $(Cu, Ag)_{2-x}Se$ durch Diffusion.

1	2	3	4
	Gewicht der Schichten		
	vor dem Versuch	nach Konz.-Ausgleich	
		gef.	ber.
$Cu_{1.77}Ag_{0.05}Se$ I . . .	1'9967	1'9587	1'9587
$Cu_{1.77}Se$ II	2'0537	2'0731	2'0726
$Cu_{1.77}Se$ III.	2'0668	2'0854	2'0859
$Cu_{1.89}Ag_{0.05}Se$ I . . .	2'0217	1'9850	1'9859
$Cu_{1.89}Se$ II	2'0461	2'0648	2'0642
$Cu_{1.89}Se$ III.	1'9927	2'0107	2'0104
$Cu_{1.95}Ag_{0.03}Se$ I . . .	2'0023	1'9833	1'9832
$Cu_{1.95}Se$ II	1'9852	1'9947	1'9947
$Cu_{1.95}Se$ III.	2'0094	2'0189	1'0190

Gewichtsänderung der vier Schichten. Es sollte ferner die Gewichtszunahme der ursprünglich silberfreien Schichten (Schicht II, III und IV) gleich der in diese Schichten hineindiffundierten Silbermenge sein. Die Analyse ergab jedoch (vgl. Tabellen 10 bis 12, Ag gef.), daß die vorhandene Silbermenge je nach der Konzentration der Legierungen um zum Teil erhebliche Beträge kleiner ist als die Gewichtszunahme dieser Schichten. In den Schichten III und IV ist meist

Tabelle 10. Diffusion von Ag^+ in $Cu_{2-x}Se$. $t = 165^\circ C$; $z = 2$ Std; $h = 0.031$ cm.

	Gewicht in g vor nach der Diffusion		Gewichts- änderung in g	Ag gef. in g	Diffund. Cu in g	$D_a^{Ag^+}$ cm ² · Tag ⁻¹
$Cu_{1.77}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0839	3'0602	— 0'0237	0'0729	— 0'0201	0'035
$Cu_{1.77}Se$ II	3'0550	3'0704	+ 0'0154	0'0036	+ 0'0118	
$Cu_{1.77}Se$ III	3'0800	3'0961	+ 0'0061	—	+ 0'0061	
$Cu_{1.77}Se$ IV	3'0571	3'0593	+ 0'0022	—	+ 0'0022	
$Cu_{1.89}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0682	3'0439	— 0'0243	0'0726	— 0'0164	0'14
$Cu_{1.89}Se$ II	3'0596	3'0756	+ 0'0160	0'0079	+ 0'0081	
$Cu_{1.89}Se$ III	3'0443	3'0503	+ 0'0060	—	+ 0'0060	
$Cu_{1.89}Se$ IV	3'0298	3'0321	+ 0'0023	—	+ 0'0023	
$Cu_{1.95}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0583	3'0419	— 0'0164	0'0711	— 0'0103	0'09
$Cu_{1.95}Se$ II	3'0775	3'0862	+ 0'0087	0'0062	+ 0'0025	
$Cu_{1.95}Se$ III	3'0609	3'0649	+ 0'0040	—	+ 0'0040	
$Cu_{1.95}Se$ IV	3'0534	3'0632	+ 0'0038	—	+ 0'0038	

Tabelle 11.

Diffusion von Ag^+ in $Cu_{2-x}Se$. $t=198^\circ C$; $z=4.5$ Std.; $h=0.031$ cm.

	Gewicht in g vor nach der Diffusion		Gewichts- änderung in g	Ag gef. in g	Diffund. Cu in g	$D_a^{Ag^+}$ cm^2 $\cdot Tag^{-1}$
$Cu_{1.77}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0293	3'0058	— 0'0235	0'0760	— 0'0147	0'06
$Cu_{1.77}Se$ II	3'0682	3'0845	+ 0'0163	0'0077	+ 0'0086	
$Cu_{1.77}Se$ III	3'0701	3'0769	+ 0'0057	—	+ 0'0057	
$Cu_{1.77}Se$ IV	3'0410	3'0414	+ 0'0004	—	+ 0'0004	
$Cu_{1.89}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0463	3'0126	— 0'0337	0'0669	— 0'0109	0'17
$Cu_{1.89}Se$ II	3'0414	3'0564	+ 0'0150	0'0128	+ 0'0022	
$Cu_{1.89}Se$ III	3'0552	3'0648	+ 0'0096	—	+ 0'0096	
$Cu_{1.89}Se$ IV	3'0835	3'0926	+ 0'0091	—	+ 0'0091	
$Cu_{1.95}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0625	3'0417	— 0'0208	0'0683	— 0'0106	0'11
$Cu_{1.95}Se$ II	3'0501	3'0624	+ 0'0123	0'0102	+ 0'0021	
$Cu_{1.95}Se$ III	3'0556	3'0605	+ 0'0049	—	+ 0'0049	
$Cu_{1.95}Se$ IV	3'0632	3'0668	+ 0'0036	—	+ 0'0036	

Tabelle 12.

Diffusion von Ag^+ in $Cu_{2-x}Se$. $t=272^\circ C$; $z=4$ Std.; $h=0.031$ cm.

	Gewicht in g vor nach der Diffusion		Gewichts- änderung in g	Ag gef. in g	Diffund. Cu in g	$D_a^{Ag^+}$ cm^2 $\cdot Tag^{-1}$
$Cu_{1.77}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0451	3'0272	— 0'0269	0'0714	— 0'0156	0'14
$Cu_{1.77}Se$ II	3'0746	3'0962	+ 0'0216	0'0113	+ 0'0103	
$Cu_{1.77}Se$ III	3'0507	3'0550	+ 0'0043	—	+ 0'0043	
$Cu_{1.77}Se$ IV	3'0597	3'0607	+ 0'0010	—	+ 0'0010	
$Cu_{1.89}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0911	3'0560	— 0'0351	0'0598	— 0'0185	0'31
$Cu_{1.89}Se$ II	3'0792	3'0975	+ 0'0183	0'0156	+ 0'0027	
$Cu_{1.89}Se$ III	3'0521	3'0609	+ 0'0088	0'0010	+ 0'0078	
$Cu_{1.89}Se$ IV	3'0585	3'0665	+ 0'0080	—	+ 0'0080	
$Cu_{1.95}Ag_{0.05}Se$ I . . .	3'0743	3'0471	— 0'0272	0'0591	— 0'0088	0'38
$Cu_{1.95}Se$ II	3'0797	3'0961	+ 0'0164	0'0174	— 0'0010	
$Cu_{1.95}Se$ III	3'1285	3'1341	+ 0'0056	0'0010	+ 0'0046	
$Cu_{1.95}Se$ IV	3'0614	3'0666	+ 0'0052	—	+ 0'0052	

überhaupt kein Silber nachzuweisen, obwohl auch diese Schichten noch beachtliche Gewichtszunahmen erfahren haben. Damit ist bewiesen, daß entgegen der ursprünglichen Annahme auch die Cu^+ -Ionen in gleicher Richtung diffundieren wie die Ag^+ -Ionen, obwohl ein Konzentrationsgefälle der Cu^+ -Ionen ursprünglich nicht vor-

handen ist. Die Diffusion findet sogar gegen das sich während des Vorganges ausbildende Konzentrationsgefälle der Cu^+ -Ionen statt. — Im weiteren Verlauf vollzieht sich eine Rückdiffusion der Cu^+ -Ionen, da im Endzustand (vgl. Tabelle 9) die ursprüngliche Konzentrationsgleichheit aller vier Schichten bezüglich der Cu^+ -Ionen wieder vorhanden ist.

Durch diese Versuche wird erneut überzeugend bewiesen, daß bei der Ausbreitungsdiffusion elektrisch geladener Teilchen in Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung gegenüber der normalen Platzwechseldiffusion neue Kräfte im Spiel sind.

Aus der analytisch festgestellten Verteilung des diffundierenden Silbers auf die vier Diffusionsschichten können formal „Diffusionskonstanten“ ($D_a^{Ag^+}$) berechnet werden (vgl. Tabellen 10 bis 12). Der Vergleich mit den entsprechenden Werten der vorausgegangenen Arbeit ($D_a^{Cu^+}$) ergibt, daß die Geschwindigkeit der Ausbreitungsdiffusion der Cu^+ -Ionen in Phasen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung ($Cu_{2-x}Se$) etwa 20- bis 100mal größer ist als die der Ag^+ -Ionen in Phasen gleicher Cu^+ -Ionenkonzentration. Diese Feststellung ist in Übereinstimmung mit den Folgerungen, die aus dem in Tabelle 8 dargestellten Versuchsverlauf gezogen wurden (siehe oben).

3. LUDWIG-SORET-Effekt ($Cu_{2-x}Se$).

In einer Reihe früherer Untersuchungen an Mischkristallen stöchiometrischer Zusammensetzung (z. B. $Cu_{0.5}Ag_{0.5}J$; $Cu_{1.5}Ag_{0.5}S$) ist gezeigt worden¹⁾, daß Konzentrationsverschiebungen, die zu stationären Zuständen führen, auch dann auftreten, wenn im Mischkristall ein Temperaturgefälle aufrechterhalten wird. Es lag nahe, zu versuchen, ob ein ähnlicher Konzentrationseffekt auch bei den Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung ($Cu_{2-x}Se$) mit nur einem beweglichen Bestandteil (Cu^+) eintritt, wenn das Potentialgefälle (vgl. Abschnitt 1 dieser Arbeit) durch das Temperaturgefälle ersetzt wird.

In Tabelle 13 führen wir einen Versuch an, bei dem in einem System von 16 Schichten einer Legierung von der Zusammensetzung $Cu_{1.77}Se$ (Gesamthöhe des Systems etwa 6 cm) eine Temperaturdifferenz von $114^\circ C$ ($t_1 = 240^\circ C$, $t_2 = 126^\circ C$) aufrechterhalten wurde,

¹⁾ H. REINHOLD, Z. physik. Chem. (A) **141** (1929) 137; (B) **11** (1931) 321. Z. Elektrochem. **35** (1929) 617; **39** (1933) 555. H. REINHOLD und R. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **164** (1933) 241.

bis der stationäre Zustand erreicht war. Die Gewichtsänderungen der einzelnen Schichten, hervorgerufen durch die Wanderung von Cu^+ -Ionen + Elektronen, zeigen an, daß die Cu^+ -Ionen in Richtung des Temperaturgefälles diffundieren. Umkehrung der Richtung des Temperaturgefälles bewirkt Umkehrung des Konzentrationsgefälles (vgl. Tabelle 13, Spalte 3 und 4).

Tabelle 13. LUDWIG-SORET-Effekt in halbmetalischen Legierungen.

	Gewicht vor dem Versuch	Gewichts- änderung $t_1 = 126^\circ \text{C}$ $t_2 = 240^\circ \text{C}$	Gewichts- änderung $t_1 = 240^\circ \text{C}$ $t_2 = 126^\circ \text{C}$
	g	g	g
$Cu_{1.77}Se$ 1	2.0242	+ 0.0028	— 0.0024
$Cu_{1.77}Se$ 2	2.0192	+ 0.0022	— 0.0018
$Cu_{1.77}Se$ 3	2.0296	+ 0.0018	— 0.0016
$Cu_{1.77}Se$ 4	2.0200	+ 0.0014	— 0.0011
$Cu_{1.77}Se$ 5	2.0074	+ 0.0012	— 0.0012
$Cu_{1.77}Se$ 6	2.0182	+ 0.0002	— 0.0004
$Cu_{1.77}Se$ 7	2.0216	+ 0.0004	— 0.0003
$Cu_{1.77}Se$ 8	2.0170	+ 0.0002	+ 0.0001
$Cu_{1.77}Se$ 9	2.0350	— 0.0003	+ 0.0003
$Cu_{1.77}Se$ 10	2.0186	— 0.0009	+ 0.0010
$Cu_{1.77}Se$ 11	2.0222	— 0.0006	+ 0.0010
$Cu_{1.77}Se$ 12	2.0216	— 0.0010	+ 0.0011
$Cu_{1.77}Se$ 13	2.0326	— 0.0016	+ 0.0014
$Cu_{1.77}Se$ 14	2.0259	— 0.0018	+ 0.0016
$Cu_{1.77}Se$ 15	2.0246	— 0.0019	+ 0.0017
$Cu_{1.77}Se$ 16	2.0196	— 0.0020	+ 0.0018

Wie früher gezeigt worden ist¹⁾, kann bei Mischkristallen stöchiometrischer Zusammensetzung aus dem stationären Konzentrationsgefälle die Differenz der „Überführungswärmen“ der beiden beweglichen Bestandteile des Mischkristalls berechnet werden. Entsprechend ergibt sich nach C. WAGNER²⁾ für halbmetalische Legierungen nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung eine Beziehung, durch die der Konzentrationseffekt mit der Summe der Überführungswärmen der Cu^+ -Ionen ($E_{Cu^+}^*$) und der Elektronen (E_e^*) miteinander verknüpft werden:

$$\left(\frac{dc_{Cu^+}}{dT}\right)_{stat.} = -\frac{E_{Cu^+}^* + E_e^*}{T \cdot \delta\mu_{Cu^+}/\delta c_{Cu^+}}. \quad (6)$$

(μ_{Cu^+} — chemisches Potential der Cu^+ -Ionen.) Da der Wert von $\delta\mu_{Cu^+}/\delta c_{Cu^+}$ nicht bekannt ist, ist eine quantitative Auswertung dieser

¹⁾ C. WAGNER, Ann. Physik (5) **3** (1929) 629; vgl. auch Anm. 1, S. 266.

²⁾ C. WAGNER, Briefliche Mitteilung.

Gleichung zur Zeit nicht möglich. Aus der vergleichsweise geringen Größe des Konzentrationseffektes — beispielsweise ist der Effekt in Mischkristallen stöchiometrischer Zusammensetzung um mehrere Zehnerpotenzen größer — kann jedoch geschlossen werden, daß die Summe der Überführungswärmen von Cu^+ -Ionen und Elektronen, also auch die Überführungswärme der Cu^+ -Ionen selbst klein ist. Da ferner nach den früheren Untersuchungen an Mischkristallen stöchiometrischer Zusammensetzung „Überführungswärmen“ und „Ablösungsarbeiten“ der Ionen von gleicher Größenordnung sind, so darf das Ergebnis der thermolytischen Untersuchung als eine Bestätigung der aus Überführungs- und Leitfähigkeitsmessungen gezogenen Schlüsse auf die geringe Größe der Ablösungsarbeit der Cu^+ -Ionen aufgefaßt werden.

III. Schlußbemerkungen.

1. Durch die Bestimmung der Leitfähigkeit, der Überführungszahlen, der Diffusionsgeschwindigkeit und des LUDWIG-SORET-Effektes wurde in dieser und der vorhergehenden Arbeit festgestellt, daß die Beweglichkeit der Cu^+ -Ionen in den Selen-Legierungen ungewöhnlich groß bzw. daß die „Ablösungsarbeit“ der Ionen sehr klein ist, so daß die Cu^+ -Ionen in diesen Gittern als nahezu frei beweglich angesehen werden können. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß dieser Befund durch die Strukturuntersuchungen von P. RAHLFS¹⁾ verständlich geworden ist. — Die Verbindung Cu_2Se besitzt ein kubisch-flächenzentriertes, die entsprechende Silberverbindung wegen des größeren Raumbedarfes der Ag^+ -Ionen ($R_{Ag^+} : R_{Se^{2-}} = 0'637$, $R_{Cu^+} : R_{Se^{2-}} = 0'485$) ein kubisch-körperzentriertes Gitter der Anionen. Es wird daher ferner verständlich, daß die Ag^+ -Ionen im engerräumigen Anionengitter der $Cu_{2-x}Se$ -Phasen eine geringere Beweglichkeit besitzen als die kleineren Cu^+ -Ionen (vgl. Abschnitt II 2).

2. Die Feststellung, daß in $Cu - Se$ -Legierungen nichtstöchiometrischer Zusammensetzung die Konstanten der Ausbreitungsdiffusion und der Selbstdiffusion verschieden sind, beweist, daß für die Diffusion in diesen Phasen ein neuer Faktor ausschlaggebend ist, der den Konzentrationsausgleich beschleunigt. Dies folgt auch qualitativ aus der Feststellung einer Diffusion der Cu^+ -Ionen in Phasen,

¹⁾ P. RAHLFS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 157. Vgl. auch L. W. STROCK, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441.

in denen kein Konzentrationsgefälle der Cu^{+} -Ionen, wohl aber ein solches der Ag^{+} -Ionen vorhanden ist.

Nach C. WAGNER¹⁾ tritt in diesen Phasen ein elektrisches Diffusionspotential auf, das neben dem Konzentrationsgefälle die Bewegung der diffundierenden Teilchen bestimmt. Die Theorie von WAGNER führt speziell für unser Beispiel mit den dort gemachten Voraussetzungen zu folgender Gleichung:

$$D_a^{Cu^{+}} = D_0^{Cu^{+}} \cdot \frac{\tilde{c}_0}{\tilde{c}}, \quad (7)$$

worin $D_0^{Cu^{+}}$ den Selbstdiffusionskoeffizienten, \tilde{c}_0 die Gesamtkonzentration, \tilde{c} die Fehlkonzentration der Kationen in Äquivalenten $\cdot \text{cm}^{-1}$ und $D_a^{Cu^{+}}$ den Diffusionskoeffizienten des 1. FICKSchen Diffusionsgesetzes für den Materiestrom bei der Ausbreitungsdiffusion (Gleichung (3)) bedeuten. Indem wir statt der Diffusionskoeffizienten die ihnen entsprechenden Teilleitfähigkeiten einführen, ergibt sich:

$$\frac{D_a^{Cu^{+}}}{D_0^{Cu^{+}}} = \frac{\kappa^{Cu^{+}} \text{ ber.}}{\kappa^{Cu^{+}} \text{ gef.}} = \frac{\tilde{c}_0}{\tilde{c}}. \quad (8)$$

Diese Beziehung ist, wie der Vergleich der beiden letzten Spalten in Tabelle 7 zeigt, mit guter Annäherung erfüllt.

¹⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 447.

Über die Löslichkeit und die Farbe von Silberpermanganat in schwerem Wasser.

Von

Fr. Hein und G. Bähr.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 37.)

Es wurde die Löslichkeit des Silberpermanganates in D_2O ermittelt und mit der in gewöhnlichem Wasser verglichen. Das Gleiche geschah in bezug auf die Farbe der beiden Lösungen.

Die Löslichkeit und die Farbeigenschaften des Silberpermanganates ließen uns vermuten, daß eine eventuelle Löslichkeitsabweichung in schwerem Wasser (D_2O) auch dem unbewaffneten Auge deutlich wahrnehmbar sein müsse. Aus diesem Grunde ermittelten wir die Löslichkeit des $AgMnO_4$ in D_2O von 99·6 %.

Verwandt wurde ein $AgMnO_4$ -Präparat, das frisch in Anlehnung an die Patentvorschrift von WINZER¹⁾ aus $KMnO_4$ pro analysi und $AgNO_3$ reinst D.A.B. 6 in schwach salpetersaurer Lösung bereitet war. Von dem über konzentrierter H_2SO_4 im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur konstant getrockneten Salz wurden die über 1 mm großen Anteile ausgesondert und das Kristallmehl schwach in der Achatreibschale zerrieben. Hiervon wurde eine passende Menge in ein 20-cm³-Maßkölbchen gebracht und dieses darauf mit trockenem Stickstoff gefüllt. Alsdann wurde das D_2O aus einem als Vorratsgefäß dienenden, für gewöhnlich zugeschmolzenen Schlenkgefäß mit trockenem N_2 in das Kölbchen gedrückt. Nach dem Aufbringen des Schliffstopfens wurde der Schliff noch mit geschmolzenem Paraffin gedichtet und darauf das Kölbchen im Thermostat bei $20\cdot0 \pm 0\cdot1^\circ$ geschwenkt. Nach 50 Stunden war die Sättigung sicher erreicht. Zur Löslichkeitsermittlung wurden die Proben mittels Pipette entnommen, wobei das Ansaugen über einen mittels Ölpumpe etwas evakuierten Rezipienten erfolgte. Die Proben wurden durch dichte und trockene Mikroglassfiltertrichter filtriert und dann nach Verdünnen mit bidestilliertem Wasser und verdünnter H_2SO_4 mit $^{1/10}$ norm. Oxalsäure- und $^{1/10}$ norm. NH_4SCN -Lösungen titriert.

¹⁾ Vgl.: WINZER, Chem. Zbl. 1933 II, 3329 F. P. 750280.

Um den Vergleich mit den Lösungen in gewöhnlichem Wasser möglichst exakt durchführen zu können, wurden gleichlaufend Parallelversuche in bidestilliertem Wasser angestellt.

Analysen.

Sättigungs- dauer	cm ³	Konz. spez. aus Ag-Wert ber.		
1. Lösung in D ₂ O.				
		¹ / ₅₀ norm.	¹ / ₄₀ norm.	
		Oxalsäure	NH ₄ SCN	
100 Stunden	2'00	14'58	2'35	0'0294 m
100 „	2'00	14'68	2'36	0'0296 m
		¹ / ₁₀ norm.	¹ / ₁₀ norm.	
		Oxalsäure	NH ₄ SCN	
100 „	2'00	2'97	0'590	0'0295 m
100 „	2'00	2'96	0'590	
50 „	1'00	1'47	0'295	
50 „	1'00	1'47	0'295	
50 „	1'00	1'48	0'295	
				Mittel: 0'0295 m
2. Lösung in H ₂ O.				
		¹ / ₅₀ norm.	¹ / ₄₀ norm.	
		Oxalsäure	NH ₄ SCN	
100 Stunden	2'00	19'95	3'21	0'0402 m
100 „	2'00	19'95	3'21	
		¹ / ₁₀ norm.	¹ / ₁₀ norm.	
		Oxalsäure	NH ₄ SCN	
100 „	5'00	10'10	2'01	0'0402 m
100 „	5'00	10'15	2'01	0'0402 m
50 „	2'00	3'95	0'810	0'0405 m
50 „	2'00	4'00	0'800	0'0400 m
				Mittel: 0'0402 m

Die Löslichkeit des Silberpermanganates bei 20° C beträgt demnach in

H₂O¹⁾ 0'0402 Mol/Liter bzw. 0'9120 g in 100 cm³,

D₂O: 0'0295 Mol/Liter bzw. 0'6695 g in 100 cm³.

Der Unterschied beträgt 26'6 %, d. h. die Löslichkeit des AgMnO₄ in schwerem Wasser entspricht nur 73'4 % derjenigen in gewöhnlichem Wasser.

¹⁾ Dieser Wert ist etwa 1% niedriger als der früher (Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937) 155) angegebene (0'04066 m). Die Ursache dieser Differenz ist schwer zu deuten. Möglicherweise liegt dies daran, daß das AgMnO₄ diesmal nach WINZER bereitet war.

Der Erwartung gemäß ermöglichte dieser Löslichkeitsunterschied auch eine bequeme Unterscheidung mit dem bloßen Auge, schon bei Schichtdicken von nur 1 mm. Die D_2O -Lösung erscheint im Vergleich deutlich durchsichtiger, und besonders schön kann man dies erkennen, wenn man als Lichtquelle statt des Tageslichtes eine Natriumlampe verwendet.

Zwecks genaueren Vergleiches ermittelten wir das Extinktionsvermögen beider Lösungen im sichtbaren Spektralbereich mit Hilfe des PULFRICHschen Stufenphotometers.

Gemessen wurde bei Temperaturen zwischen 20° und 21° , die Schichtdicke betrug 0.252 cm (Küvette von SCHEIBE). Unmittelbar abgelesen wurde die Durchlässigkeit ($D \cdot 100$) in Prozent und das Extinktionsvermögen. Dieses wurde außerdem ebenso wie der dekadische molekulare Extinktionskoeffizient α aus der bekannten Beziehung¹⁾ $D = 10^{-\alpha \cdot c \cdot d}$ berechnet.

Die Daten sind aus den nachstehenden Tabellen zu ersehen:

Filter (2)	Durchlässigkeit in Proz. der Max.- Intensität	Extinktionsvermögen		Molekularer dekad. Extinktions- koeffizient
		abgelesen	berechnet	
a) Lösung von $AgMnO_4$ in H_2O , gesättigt ($=0.0402 \text{ m}^2$).				
S 75	70.00	0.155	0.1549	15.41
S 72	57.00	0.245	0.2441	24.29
S 66.6/3.5	8.10	1.90	1.915	190.55
S 61	1.20	1.925	1.921	191.14
S 57	0.05	> 3.2	3.301	328.46
S 53	0.048	> 3.2	3.319	330.25
S 50	0.05	> 3.2	3.301	328.46
S 47	0.60	2.21	2.222	221.09
S 43	15.80	0.805	0.8013	79.73
b) Lösung von $AgMnO_4$ in D_2O , gesättigt ($=0.0295 \text{ m}$).				
S 75	77.00	0.114	0.1135	15.39
S 72	64.00	0.194	0.1938	26.28
S 66.6/3.5	15.00	0.823	0.8239	111.72
S 61	3.50	1.44	1.456	197.42
S 57	0.11	~ 2.9	2.959	402.24
S 53	0.06	> 3.2	3.222	436.89
S 50	0.095	> 3.0	3.022	409.76
S 47	1.39	0.186	1.857	251.79
S 43	26.50	0.577	0.5768	78.21

¹⁾ D - Durchlässigkeit in Bruchteilen der gleich 1 gesetzten Maximalintensität. c = Konzentration in Mol/Liter. d = Schichtdicke in cm. ²⁾ Bei diesen Messungen erwies es sich als wichtig, daß sie alsbald nach dem Füllen der Küvetten vorgenommen wurden; bei längerem Stehen begann nämlich vorzugsweise an den Quarzplatten Zersetzung unter Abscheidung tieffarbiger Produkte einzutreten.

Filter (λ)	Durchlässigkeit in Proz. der Max- Intensität	Extinktionsvermögen		Molekularer dekad. Extinktions- koeffizient
		abgelesen	berechnet	
e) Lösung von $AgMnO_4$ in H_2O ($=0.0295$).				
S 75	76.00	0.118	0.119	16.14
S 72	68.00	0.164	0.167	22.65
S 66.6/3.5	17.00	0.77	0.77	104.4
S 61	3.70	1.44	1.43	193.9
S 57	0.10	3.0	3.00	406.8
S 53	0.088	3.0	3.06	414.9
S 50	0.10	3.0	3.00	406.8
S 47	1.41	1.85	1.85	250.8
S 43	27.00	0.57	0.569	61.28

Man erkennt durch den Vergleich einwandfrei die im gesamten gemessenen Bereich bestehenden mehr oder weniger großen Absorptionsunterschiede. Diese sind dabei aber noch nicht einmal so groß, wie man angesichts der Löslichkeitsdifferenz nach dem BEER-

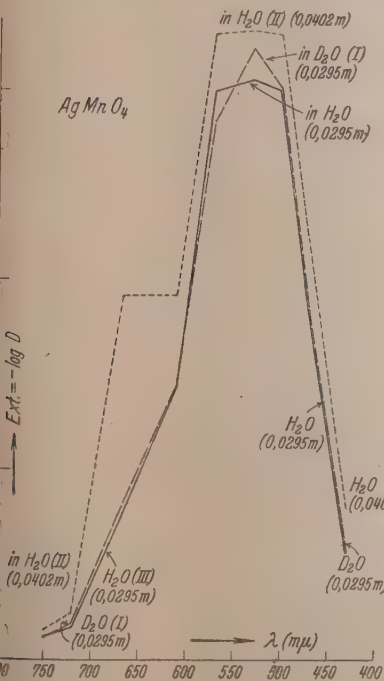


Fig. 1.

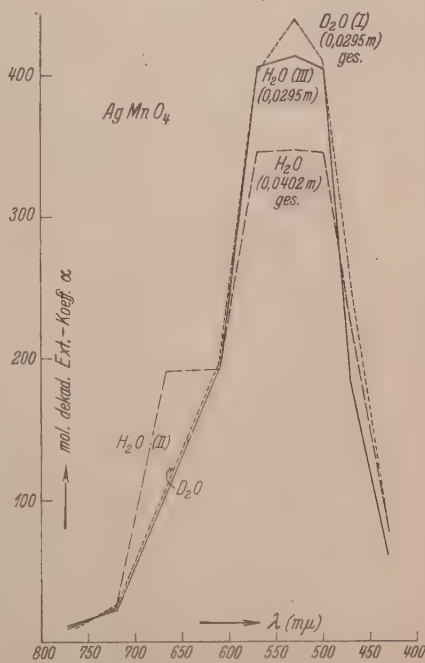


Fig. 2.

LAMBERTSchen Gesetz erwarten könnte. Verursacht wird diese Abweichung durch die Konzentrationsabhängigkeit des molekularen Extinktionskoeffizienten, der für die D_2O -Lösungen bis auf die äußersten Rot- und Blaugebiete bemerkenswerterweise entschieden größer ist.

Die graphische Darstellung läßt diese Verhältnisse gut übersehen (Fig. 1 und 2, Kurven I und II).

Eine Vergleichsmessung an einer Lösung in H_2O , die die gleiche Konzentration wie die D_2O -Lösung hatte, zeigte, daß die beobachteten Farbunterschiede praktisch tatsächlich nur konzentrationsbedingt sind (vgl. Kurve III).

Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig.

Oktober 1937.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung LXXIX. Der fünfgliedrige Ring (3. Teil a, Polarisationsmessungen an Pyrrol, Furan, Thiophen).

Von

A. W. Reitz.

(161. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 28. 10. 37.)

An Hand von 17 Tetrachlorkohlenstoffaufnahmen werden Angaben über die bei Polarisationsmessungen erreichbare Genauigkeit gemacht. Sie beträgt bei Anwendung der seinerzeit beschriebenen Methodik¹⁾ (Braunsiegelplatte) in günstigen Fällen bei Einzelmessungen im Mittel 8% für den Depolarisationsfaktor ρ . Weiter werden die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an Pyrrol, Furan, Thiophen mitgeteilt. Fast sämtliche an diesen Substanzen bekannten RAMAN-Linien konnten gemessen werden. Pyrrol hat im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} fünf gesicherte polarisierte Linien, Furan und Thiophen deren sechs. Auf Grund des Vergleiches der Beobachtungsergebnisse mit den Konsequenzen aus den Auswahlregeln werden die verschiedentlich vorgeschlagenen höheren Symmetrien ausgeschlossen und das Vorliegen der Punktgruppe C_{2v} für die Struktur dieser Moleküle sehr wahrscheinlich gemacht. Der vermutliche Frequenzgang beim Übergang Pyrrol \rightarrow Furan \rightarrow Thiophen wird für die polarisierten Linien angegeben.

Die vorangehenden Untersuchungen über fünfgliedrige Ringe (I: RAMAN-Spektren, II: Modellversuche)²⁾ finden im vorliegenden dritten Teil ihre Fortsetzung durch die Mitteilung der Ergebnisse von Polarisationsmessungen an den heterocyclischen Molekülen Pyrrol, Furan, Thiophen. Diese Messungen wurden mit Hilfe der seinerzeit beschriebenen Apparatur durchgeführt, nachdem der damals angekündigte Umbau derselben stattgefunden hatte. — Der erste Abschnitt dieser Arbeit enthält die experimentellen Angaben; im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der Polarisationsmessungen und von Fehlerberechnungen zusammengestellt, während in der Diskussion auf Grund der beobachteten Linienverteilung und Polarisation Aussagen bezüglich der für diese Moleküle zulässigen Symmetriegruppen abgeleitet werden.

¹⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368. ²⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 179 und **35** (1937) 363.

A. Experimentelles.

1. Der ursprüngliche Aufbau der Apparatur¹⁾ war ein Provisorium gewesen. Die Dreikantschiene, die die Küvette mit dem RAMAN-Rohr, die abbildende Linse und die Kalkspatkombination trägt, war mit ihrer hölzernen Unterlagsplatte auf einer ebenfalls hölzernen Tischplatte festgeklemt. In ähnlicher Weise war die Anordnung, die der Herstellung der Schwärzungsmarken dient, angebracht. Gesondert davon stand der Spektrograph, gegen seitliche Verrückungen gesichert, auf derselben Tischplatte. Im Laufe des Betriebes auftretende Unzulänglichkeiten machten den schon ursprünglich geplanten Umbau unvermeidlich. — Jetzt sind sämtliche Teile der Apparatur (Dreikantschiene, Spektrograph, Hg-Lampen) auf einer kräftigeren Eisenkonstruktion aufgebaut. Für den Spektrographen wurde an Stelle des Dreifußes ein eigener Unterbau konstruiert, der auf die Eisenkonstruktion aufgesetzt wird, alle zur Justierung nötigen Bewegungsmöglichkeiten vorsieht und bei angezogenen Feststellschrauben die einwandfreie Erhaltung der durchgeführten Justierung gewährleistet. — Bei der endgültigen Justierung wurde nun auch der geringfügigen, durch den depolarisierenden Kalkspatkeil bedingten Ablenkung (M, Absatz 17b) des Strahlenganges aus der Richtung der Achse der abbildenden Linse L Rechnung getragen.

2. Obwohl die Sicherung gegen eine Veränderung der Justierung der Apparatur in der angedeuteten Weise mit mechanischen Mitteln möglichst weit getrieben worden war, schien es doch angebracht, die Apparatur mittels optischer Methoden einer ständigen Überwachung zu unterziehen. Diesem Zwecke dienen folgende beiden Maßnahmen: a) Auf jeder Platte wird eine „Opalaufnahme“ hergestellt: das Licht einer Opalglass-Glühlampe wird von rückwärts durch das RAMAN-Rohr direkt in die Apparatur eingestrahlt. Der an jeder beliebigen Stelle des auf der Platte entstehenden kontinuierlichen Doppelspektrums („ π “- und „ σ “-Komponente) bestimmte Faktor ϱ muß bei völlig einwandfreier Justierung der Apparatur den Wert Eins annehmen; zumindest aber — falls die Apparatur Eigenpolarisation besitzt — von Aufnahme zu Aufnahme stets denselben Wert ergeben (M, Absatz 6)²⁾. Etwa von Eins verschiedene Werte dienen außerdem zur Korrektur der an den RAMAN-Linien gemessenen Größen ϱ .

Da in der Opalaufnahme jedoch nicht sämtliche Fehlerquellen erfaßt sind, werden b) in annähernd regelmäßigen zeitlichen Abständen zwischen die laufenden Aufnahmen Eichaufnahmen mit Tetrachlorkohlenstoff als Testsubstanz eingeschoben. Die bekanntlich besonders günstigen Verhältnisse im Streuspektrum dieses Körpers berechtigen zu der Erwartung, daß sich bei der Auswertung dieser Aufnahmen systematische Veränderungen in der Apparatur bemerkbar machen müßten. Gleichzeitig unterliegt damit das Verfahren bei der Auswertung (Mikrophotometer) ebenfalls einer dauernden Kontrolle, und nicht zuletzt gewinnt man dabei ein statistisches Material, aus dem sich Aussagen über die Streuung der

¹⁾ A. W. REITZ, Methodik der Polarisationsmessungen (hier kurz mit M. bezeichnet). Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368 (siehe besonders Fig. 4).

²⁾ Hierbei kann man auf die Verwendung der Gradationskurve verzichten und unmittelbar die Schwärzungen (oder Photometeranzeigen) vergleichen. Apparaturen mit starker Abweichung vom Sollwert sind unbrauchbar.

zufälligen Meßfehler ergeben. Solche Untersuchungen erscheinen mit Rücksicht auf die teils widersprechenden, teils fehlenden Angaben der einzelnen Autoren über die erreichbare Genauigkeit bei Polarisationsmessungen im RAMAN-Effekt notwendig. Es sei jedoch hier schon ausdrücklich betont, daß derartige an CCl_4 gewonnene Erfahrungen sich auf einen besonders günstigen Fall beziehen und nur mit weitgehenden Einschränkungen auf die Beobachtungen an anderen Substanzen übertragen werden dürfen.

3. Jede vollständige Aufnahme enthält das Streulicht-Doppelspektrum (π - und σ -Komponente), die Opalaufnahme, deren Zweck bereits auseinander-gesetzt wurde und die Intensitätsmarken. Streulicht- und Opalaufnahme werden im genügenden Abstand nebeneinander in der Mitte der Platte exponiert; oberhalb und unterhalb davon sind die insgesamt neun Intensitätsmarken angeordnet, die der Festlegung der Gradationskurven dienen. Die Anordnung derselben ist so getroffen, daß die beiden dichtesten Marken, die dem obersten, schon ganz flachen und daher nur schlecht verwertbaren Teil der Gradationskurven entsprechen, diejenigen sind, die dem oberen bzw. unteren Plattenrande am nächsten zu liegen kommen, so daß ein allfälliger Randeffect bei der Entwicklung der Platten ohne Bedeutung bleibt. Oberhalb und unterhalb all dieser Spektren werden nochmals die Quecksilberlinien kurz exponiert, wobei deren Licht durch das RAMAN-Rohr hindurch (wie bei der Opalaufnahme) in die Apparatur reflektiert wird; diese klassischen Linien ermöglichen das Anlegen eines Glasdreieckes genau senkrecht zur Richtung der Dispersion, mit dessen Hilfe jene Stellen in den Intensitätsmarken gekennzeichnet werden, die, als der Lage der einzelnen RAMAN-Linien entsprechend, im Mikrophotometer subjektiv ausgemessen werden müssen. Voraussetzung zu diesem Verfahren ist, daß der Fehler, der durch das unvermeidliche Spiel beim Verschieben des Kassettenträgers in seiner Führung entsteht, unter der Frequenzempfindlichkeit der Gradationskurve bleibt.

4. Die Gradationskurven sind bekanntlich nur in ihrem linearen Teil für quantitatives Arbeiten geeignet. Lage und Länge dieses Teiles ist, abgesehen von der Art der graphischen Darstellung (M, Absatz 13), von der Plattensorte und dem Verfahren bei der Entwicklung abhängig. Das lineare Kurvenstück soll möglichst lang sein und einen Kontrastfaktor aufweisen, der weder zu groß (hinreichender, der Messung zugänglicher Intensitätsspielraum) noch zu klein (genügende Interpolationsgenauigkeit) sein darf. Die entwickelte Schicht soll schleierfrei, lichthoffrei und feinkörnig (M, Absatz 9) sein; endlich ist eine weitgehende Schließung der Grünlücke (CH -Frequenzen) erwünscht. Es wurden daher diesbezügliche Versuche angestellt, die nur hinsichtlich des Entwicklungsverfahrens als abgeschlossen zu betrachten sind. Da ohne Kaliumbromid¹⁾ gearbeitet werden muß, ist Metolhydrochinon ungeeignet (Schleier!). Die besten Erfolge wurden mit Paraamidophenol (Rodinal) (1:20, 18°, 8 Minuten) und Pinselentwicklung erzielt: Während der Entwicklung wird ein äußerst weicher Haarpinsel durch einen Kleinmotor mit schwachem Druck über der badenden Schicht hin und her bewegt. So wird jedes Konzentrations- oder Temperaturgefälle im Entwickler vermieden, und die Hervor-

¹⁾ L. S. ORNSTEIN, W. J. H. MOLL und H. C. BURGER, Objektive Spektral-photometrie, Vieweg 1932, und eigene Versuche.

rufung ist auf der ganzen Platte gleichmäßig. — An Plattensorten wurden untersucht: Perutz: Braunsiegel, Persenso, Peromnina: Agfa: Chromo-Isolar, Isorapid, Isochrom, Isopan, und sieben verschiedene, nicht handelsübliche Spektralplatten, die mir die Filmfabrik der I. G. freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte¹⁾. Ein abschließendes Urteil kann noch nicht gegeben werden: nur bezüglich der handelsüblichen Sorten sei festgestellt, daß sich die Braunsiegelplatte allen anderen überlegen zeigte. Ihr einziger Mangel ist die deutliche Grünliche (abgesehen davon, daß man immer wünschen wird, durch Steigerung der Empfindlichkeit die Belichtungszeit abkürzen zu können); außerdem erwies es sich als notwendig, bei jedem Wechsel der Emulsionsnummer eine Qualitätsprobe zu machen: zwischen den guten trifft man gelegentlich auf ziemlich minderwertige Emulsionen.

5. In den allermeisten Fällen wird dennoch der Intensitätsunterschied zwischen den stärksten und schwächsten RAMAN-Linien derselben Substanz größer sein als das vom linearen Teil der Gradationskurve erfaßte Intensitätsintervall. Man benötigt dann mehrere Aufnahmen; mindestens eine kurz exponierte zur Ausmessung der starken und eine lang exponierte für die schwachen Linien. Häufig nimmt während der Aufnahme der kontinuierliche Untergrund zu: dann muß die Streusubstanz zwischen oder während der Aufnahme erneuert werden. Um die Intensitäten aus Aufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten vergleichen zu können, werden deren Relativwerte, bezogen auf die Intensität einer in allen Aufnahmen vertretenen, gut auszumessenden Linie angegeben. Als Endergebnis sowohl der Intensitäts- als auch der ν -Messung sind Mittelwerte aus allen für eine RAMAN-Frequenz beobachteten Einzelwerten errechnet, jedoch so, daß den Einzelwerten bei der Mittelung verschiedene Berücksichtigung zuteil wurde (gewichtete Mittelung), je nachdem sie unter günstigen Verhältnissen bestimmt wurden oder nicht (benutzter Bereich der Gradationskurve, Fälschung durch Überdeckung, Untergrund, Kornfehler usw.). Um mit Rücksicht auf die besonderen Schwierigkeiten bei der Deutung der Schwingungsspektren der hier zu behandelnden Heterocyklen von möglichst gesicherten Beobachtungen ausgehen zu können, wurden von jeder Substanz mindestens vier Aufnahmen gemacht.

6. Die Substanzen. Pyrrol (Kahlbaum). Mehrfache Destillation im Wasserstoffstrom, zuletzt direkt in das RAMAN-Rohr: unter Wasserstoffatmosphäre eingeschmolzen. $K_{p.760}$ 129.3° bis 129.5° (Lit. 131°). Die Substanz war diesmal vollkommen lichtbeständig (siehe demgegenüber I. Absatz d). Es konnten daher noch eine Aufnahme mit Filter und eine mit Anregung durch $H_{\gamma c}$ und $H_{\gamma k}$ (Kaliumchromatfilter 1:10000 zum Schutz gegen das U.V.) in der Normalapparatur zur neuerlichen Sicherstellung der Frequenzen hergestellt werden. Pl. 2374 in. F. 0.06 , 14^h , Pl. 2373 „o. F.“ (Kaliumchromat) 0.06 , 12^h . Furan (Kahlbaum und Fraenkel-Landau) dreimal über die Kolonne destilliert. $K_{p.760}$ 31.3° bis 31.5° (Lit. 32°). Unter Wasserstoff eingeschmolzen. Thiophen (Kahlbaum) dreimal über die Kolonne destilliert. Das letztmal im H_2 -Strom direkt ins RAMAN-Rohr und unter Wasserstoff eingeschmolzen. $K_{p.760}$ 83.3° bis 84.2° (Lit. 84°).

¹⁾ Hierfür, sowie besonders für die Sonderanfertigung der Sorte Spektral grün ultra möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. EGGERT an dieser Stelle meinen besonderen Dank auszusprechen.

B. Ergebnisse.

7. Allgemeines. Meßgenauigkeit. Für eine Fehleruntersuchung standen insgesamt 17 Aufnahmen an CCl_4 , einschließlich der in den Tabellen 3, 5, 7 angeführten zur Verfügung. Unter der Voraussetzung, daß die Streuung der Einzelwerte auf zufällige Ursachen zurückgeht, wurden für jede Linie die Mittelwerte für I und q berechnet und der mittlere Fehler des Mittels absolut und des Einzelwertes sowohl absolut (f) als auch in Prozenten angegeben (Tabelle 1). Unter E sind die unter den jeweiligen Einzelfehlern auftretenden Extremwerte eingetragen. Von Interesse sind vor allem die auf depolarisierte Linien bezüglichen Aussagen. Für diese Linien beträgt laut Tabelle der mittlere Einzelfehler $\pm 8\%$ in q und $\pm 14\%$ in I .

Tabelle 1. Tetrachlorkohlenstoff. Streuung der Werte für I und q .

λ	Zahl der Aufnahmen	Relative Intensitäten				Depolarisationsfaktoren			
		Mittelwert	f	in Prozent	E	Mittelwert	f	in Prozent	E
217	17	91 ± 1	± 5	± 5.5	± 13	0.84 ± 0.02	± 0.06	± 7.1	± 0.12
313	17	100^1	—	—	—	0.87 ± 0.02	± 0.07	± 8.0	± 0.13
459	16	107 ± 4	± 14	± 13.1	± 40	$0.04 \pm 0.00_5$	± 0.02	± 5.0	± 0.05
760	17	27 ± 1	± 5	± 18.5	± 9	0.89 ± 0.02	± 0.06	± 6.7	± 0.13
790	17	27 ± 1	± 5	± 18.5	± 10	0.84 ± 0.02	± 0.08	± 9.5	± 0.15

Um dieses Ergebnis erklären zu können, war es wünschenswert, den durch die Kornschwankungen verursachten Fehler als Funktion der Intensität kennenzulernen. Hierzu wurden die Intensitätsmarken einer Aufnahme — alle im genau gleichen Frequenzbereich — senkrecht zur Richtung der Dispersion photometriert. Aus den so erhaltenen Angaben wurde der Fehler in q und I unter der Voraussetzung berechnet, daß man in der Lage sei, den Kornfehler bei Bestimmung des Untergrundes (Linienfuß) auszuschließen (M. Fig. 2), daß er sich also nur an der Linienspitze auswirken könne. Es ergibt sich Abhängigkeit von der Intensität und für den Fall der Tabelle 1 Fehler von 5 bis 13% , sowohl in I als in q . Nimmt man dazu den seinerzeit (M. Absatz 24) zu etwa 2% bestimmten Photometerfehler und die örtliche Inkonzanz der Empfindlichkeit auf derselben Platte, die z. B. WEBER²⁾ mit 4 bis 8% angibt, so sind die in Tabelle 1 mitgeteilten Fehlerbeträge durchaus verständlich gemacht.

1) Bezugswert.

2) A. E. WEBER. Ann. Physik (4) 45 (1914) 800.

8. Die Hoffnung, die Fehler stärker herunterdrücken zu können, hat sich also nicht erfüllt. Wer sich allerdings darauf beschränkt, nur lichtbeständige, leicht zu reinigende und gut streuende Substanzen zu untersuchen, wird durch die Anwendung geeigneter, hart arbeitender Platten (Untergrundfreiheit, Feinkörnigkeit) noch manches erreichen. Je universeller die Methodik jedoch verwendbar sein soll, um so empfindlicher wird die Platte sein müssen. Um so mehr wird sie mit jenen Mängeln behaftet sein, die man für das Ansteigen der Beobachtungsfehler verantwortlich machen muß. Solange es nicht gelingt, die Leistung der Platte in dieser Hinsicht zu steigern, scheint es zwecklos, die Präzision der Apparatur selbst weiter zu treiben, als es im hiesigen Institut geschehen ist. — Jedenfalls bedürften gelegentlich angegebene wesentlich höhere Genauigkeiten einer ausführlichen Begründung.

9. Im allgemeinen liegen die Verhältnisse jedoch viel ungünstiger als bei CCl_4 : Starker kontinuierlicher Untergrund behindert die Ausmessung schwacher Linien; bei eng benachbarten Linien reicht häufig das Auflösungsvermögen des Photometers nicht mehr aus; in Spektren mit vielen Linien und großen Intensitätsunterschieden treten Überdeckungen der schwachen e -erregten durch die f - und g -erregten starken (meist polarisierten) Linien hinzu. So kommt es, daß manche, bezüglich Existenz und Frequenz voll gesicherte Linie der Polarisationsmessung nicht zugänglich ist (z. B. $e-1457$ in Furan). Besonders schwierig sind die Verhältnisse im Spektralbereich der e -erregten $\nu(CH)$ -Frequenzen. Die zahlreichen dort auftretenden Hg -Linien und die geringe Plattenempfindlichkeit (Grünlücke) setzen den Wert der in diesem Gebiet ausgeführten Messungen herab: es war in der Tat nicht möglich, bei den drei Versuchssubstanzen depolarisierte $\nu(CH)$ -Frequenzen aufzufinden.

10. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß man den Eindruck gewinnt, als ob bei dieser Anordnung eine von der Natur der Streusubstanz abhängige Ursache einen anscheinend systematischen Fehler im Depolarisationsfaktor bewirkt und ρ über den Grenzwert 0.86 ansteigen läßt. Bildet man nämlich aus den an CCl_4 , Pyrrol, Furan und Thiophen für die gut meßbaren, depolarisierten Linien gewonnenen ρ -Werten die Mittel ($\bar{\rho}$), so ergibt sich folgender Gang mit dem Brechungsexponenten (n_D für die Wasserstofflinie 22832¹⁾).

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl. 2. Bd. 1923.

	Furan	CCl_4	Pyrrol	Thiophen
n_F	1.418	1.468	1.515	1.542
$\bar{\rho}$	0.85	0.86	0.92	1.00

Da dieser Zusammenhang jedoch experimentell noch zu wenig gesichert ist, werden die gemessenen ρ -Werte (Tabelle 4, 6, 8) ohne Korrektur (entsprechend der CCl_4 - und der Opalaufnahme, Absatz 2) mitgeteilt. Die Opalaufnahme gibt im Durchschnitt das Intensitätsverhältnis der π - zur σ -Komponente mit $I_i = 1.03$ statt 1.00; die entsprechende Korrektur würde also die ρ -Werte vergrößern.

11. Pyrrol. Die Frequenzwerte. Das Ergebnis der Polarisationsmessungen machte es notwendig, die Streulinie $\nu' = 21853$ nicht nur als $f = 1142$ sondern auch als $e = 1085$ zu deuten. Hierfür konnte in den neuen schon erwähnten Aufnahmen der Substanz (Absatz 6) in der Normalapparatur die Bestätigung gefunden werden. Da diese Aufnahmen wesentlich besser sind als die seinerzeit (I) mitgeteilten, war es notwendig, die Zuordnung neuerlich durchzuführen; außerdem haben BONINO-MANZONI¹⁾ inzwischen neuere Messungen an Pyrrol veröffentlicht. In der zweiten Spalte der Tabelle 2 sind die Frequenzmittel aus allen, für jede einzelne Streulinie vorliegenden Beobachtungen, in den folgenden acht Spalten die Intensitäten, die von den Autoren (V. VENKATESWARAN²⁾), BI. BONINO-MANZONI-PRATESI³⁾, ST. = STERN-THALMAYER⁴⁾, RI. REITZ (I. Teil), BII. BONINO-MANZONI (loc. cit.), RII. REITZ (Absatz 6)) für jede Einzelbeobachtung angegeben wurden, angeführt. Die Intensitäten I_1 beziehen sich auf Aufnahmen ohne Filter, I_2 auf Filteraufnahmen.

In die Tabelle nicht aufgenommen wurden die Streufrequenzen 24156, 20154, 20065, an deren Stelle Quecksilberlinien liegen, so daß sie für die Ableitung des RAMAN-Spektrums wertlos sind; ferner die Linien 23506 (0b) (VENKATESWARAN) und 20240 (0) (STERN-THALMAYER), die von keinem anderen Autor wiedergefunden wurden. Die Existenz der RAMAN-Frequenz 556 kann, die der Frequenzen 1072 und 3045 muß nach meinen neuen, guten Aufnahmen zugegeben werden. Die Linien Nr. 39, 41, 42 sind auf einer Filteraufnahme nur von STERN-THALMAYER gefunden worden, während sie auf den gut exponierten Aufnahmen von BONINO-MANZONI und mir fehlen. Dagegen treten sie an genau derselben Frequenzstelle bei Anregung ohne Filter als von Hgi und Hgk gestreute Linien auf. Daher entsteht die Frage, ob nicht in der Apparatur von STERN-THALMAYER falsches, d. h. nicht durch das benutzte Zeiß-Filter hindurchgegangenes Licht in diesem Falle für die Anregung der genannten Linien verantwortlich gemacht werden könnte. — Die Linie Nr. 40 ist vielleicht als $e = 1557$ aufzufassen, sie wird von BONINO in seiner zweiten Aufnahme als eben merkbar angegeben und könnte in meiner o. F.-Aufnahme von $i = 1378$ überdeckt sein. Hingegen wurde sie auf keiner meiner

1) G. B. BONINO und R. MANZONI-ANSIDEI, *Ricerca Scientif.* (II) VII 111 (1936). 2) S. VENKATESWARAN, *Indian J. Physics* 5 (1930) 145. *Philos. Mag.* 15 (1933) 263. 3) G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI und P. PRATESI, *Z. physik. Chem. (B)* 22 (1933) 21. 4) A. STERN und K. THALMAYER, *Z. physik. Chem. (B)* 31 (1936) 403.

Tabelle 2. Pyrroi, Vergleichstabelle.

Nr.	Mittel ν'	V.		B I I_2	St. I_3	R I		B II I_2	R II		Zuordnung
		I_1	I_2			I_1	I_2		I_1	I_2	
1	24620	—	—	—	—	1	—	—	—	—	?
2	24440	—	—	—	—	00	—	—	0	—	$p - 2913$
3	24286	—	—	—	—	4b	—	—	1	—	$q - 3102 (p)$
4	24252	6	—	—	—	7	—	—	6	—	$q - 3136 (p o)$
5	24218	1	—	—	—	4	—	—	2	—	$p - 3135$
6	24185	—	—	—	—	1	—	—	00	—	$p - 3108$
7	24057	[0]	—	—	—	1	—	—	00	—	$k - 648$
8	23990	[1]	—	—	—	4b	—	—	2b	—	$k - 715, q - 3398 (p)$
9	23965	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$p - 3388$
10	23933	—	—	—	—	—	—	—	0b (?)	—	$o - 3360 (?)$
11	23868	0b	—	—	—	2	—	—	1	—	$k - 837$
12	23840	—	—	—	—	2	—	—	$\frac{1}{2}$	—	$k - 865$
13	23656	[1]	—	—	—	2	—	—	1	—	$k - 1049$
14	23628	—	—	—	—	—	—	—	$\frac{1}{2}$	—	$k - 1077$
15	23562	10	—	—	—	12	—	—	10	—	$k - 1143$
16	23467	—	—	—	—	—	—	—	0	—	$k - 1238$
17	23369	1b	—	—	—	3	—	—	4	—	$i - 1147$
18	23323	5b	—	—	—	8b	—	—	6b	—	$k - 1382$
19	23236	3	—	—	—	4	—	—	5	—	$k - 1469$
20	23138	—	—	—	—	—	—	—	1	—	$i - 1378, k - 1567?$
21	22382	[0]	—	0	—	—	—	—	0?	—	$e - 556$
22	22360	—	—	—	—	0	—	0	—	0	$[f - 635]$
23	22293	[0]	2	2	—	3	—	1	3	1	$e - 645 [f]$
24	22230	0	$\frac{3}{2}$	2	—	4b	—	1	4	3	$e - 708$
25	22104	—	1	1	—	3	—	1	3	2	$e - 834$
26	22073	0	1	1	—	3	—	1	3	2	$e - 865$
27	21937	0	—	0	—	0	—	00	—	—	$[f - 1058]$
28	21892	0	$\frac{1}{2}$	2	—	3	—	1	4	3	$e - 1046$
29	21853	0	$\frac{1}{2}$	2	—	4	—	1	5	3	$e - 1085 [f]$
30	21796	8	8	10	12	12	10	15b	12	—	$e - 1142, k - 2909?$
31	21705	[0]	—	0	—	00	—	0	1	0?	$e - 1233$
32	21660	[0]	—	—	—	—	—	—	1	—	$k - 3045$
33	21620	—	—	0	—	0	—	—	00	—	$f - 1378$
34	21606	—	—	—	—	—	—	—	8	—	$k - 3099$
35	21571	6b	—	—	—	8b	—	7b	7b	—	$k - 3145$
36	21561	—	$\frac{7}{2}$	6	—	8b	—	6	8b	7b	$e - 1377$
37	21526	—	—	0	—	1	—	0	—	$\frac{1}{2}$	$f - 1469$
38	21472	2	3	5	6	6	5	10	5	—	$e - 1466, i - 3044$
39	21415	—	—	[1]	—	—	—	—	1	—	$i - 3101$
40	21381	[0]	—	1	—	—	—	?	3	—	$i - 3135, e - 1557?$
41	21340	—	—	[0]	—	—	—	—	2	—	$k - 3365$
42	21303	—	—	[0]	—	—	—	—	3b	—	$k - 3402, k - 3383$
43	20010	—	—	1	—	00	—	0	00	00	$e - 2928$
44	19874	—	1	1	—	—	—	$\frac{1}{2}$	—	—	$Hg; e - 3064?$
45	19833	—	3	3	2	2	2	3	2	—	$e - 3105$
46	19801	—	3	5	4	4	1	6	4	—	$Hg; e - 3137$
47	19551	—	2b	2b	4b	4b	1	3b	3b	—	$Hg; e - 3387$

reichlich exponierten Filteraufnahmen gefunden. Die Linien Nr. 44, 46, 47 liegen so nahe den *Hg*-Linien 19890, 19812, 19568, daß mit Rücksicht auf die geringe Dispersion in diesem Gebiete keine bestimmte Aussage gemacht werden kann. Dagegen sind sie, auch bezüglich ihrer Frequenz, durch die Linien Nr. 32, 35, 41/42 sichergestellt. Ob letztere (41/42) wirklich eine Doppellinie ist, bleibt dahingestellt. Die Frequenz 2768 (I, Tabelle 8) scheint nicht reell zu sein. — Das abgeleitete Spektrum ist aus Tabelle 4 zu entnehmen.

12. Pyrrol, Polarisationsmessungen. Tabelle 3 gibt den Überblick über die zeitliche Aufeinanderfolge von Pyrrol- und CCl_4 -Aufnahmen, sowie über die Aufnahmebedingungen (Belichtungszeit, Filter). Aus der Spalte „Entwicklung“ ersieht man, daß zunächst noch verschiedene Entwicklungsverfahren angewandt wurden; der Entwickler der ersten Platte (246) enthielt etwas Bromkali, die Pinselentwicklung (Absatz 6) setzte bei Platte 271 ein, die vorhergehenden Platten wurden in der üblichen Weise mit der Hand geschaukelt. Die Emulsionen 1055 und 2633 sind die von der Agfa zur Verfügung gestellten Muster der ultrarapiden Spektralplatte „Blau“ bzw. „Grün“, 27700 ist die Braunsiegelplatte. In der letzten Spalte sind schließlich bei den CCl_4 -Aufnahmen die g -Werte für die Linien 217, 313 und im Mittel für die Doppellinie angegeben.

Tabelle 3. Pyrrol, Zeittafel.

Platte Nr.	Datum	Substanz	Belichtung		Entwicklung	Emulsion	Bemerkungen
			Zeit	Filter			
246	27. IV.	CCl_4	14	m. F.	M. H. + <i>KBr</i>	27700	0·83; 0·81; 0·81
248	30. IV.	Pyrrol	46	m. F.	M. H. 5'	27700	stark verschleiert
252	12. V.	Pyrrol	50	m. F.	Adurol	27700	Schleier
253	13. V.	Pyrrol	12	m. F.	Adurol	27700	Schleier
256	25. V.	CCl_4	14	m. F.	Rodinal H.	27700	0·89; 0·91; 1·01
263	15. VI.	CCl_4	14	o. F.	Rod. H. 5'	1055	0·83; 1·00; 0·78
265	18. VI.	Pyrrol	48	m. F.	Rod. H. 8'	1055	
266	23. VI.	Pyrrol	48	m. F.	Rod. H. 7'	2633	
267	24. VI.	CCl_4	19	o. F.	Rod. H. 8'	27700	0·96; 0·97; 0·86
271	10. VII.	Pyrrol	48	m. F.	Rod. P. 8'	2633	
274	20. VII.	CCl_4	20	o. F.	Rod. P. 8'	27700	0·93; 0·91; 0·89

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der sechs Polarisationsaufnahmen von Pyrrol zusammengefaßt. Die erste Spalte enthält die aus dem Spektrum der Tabelle 2 abgeleiteten Frequenzen, die zweite die subjektiv geschätzten Intensitäten, die dritte und vierte Spalte das Endergebnis der Untersuchung für g und I ; die Einzelbeobachtungen sind im rechten Teil der Tabelle angeführt. Runde Klammern

Tabelle 4. Pyrrol, Polarisationsmessungen.

Pyrrol		Mittelwerte		Einzelbeobachtungen											
				Pl. 248		Pl. 252		Pl. 253		Pl. 265		Pl. 266		Pl. 267	
$\Delta\nu$	I_s	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
556	0	dp	(15)	(0'97)	(26)	(1'23)	(13)	—	—	(0'94)	(8)	—	—	—	—
646	2	0'92	28	0'94	33	0'98	30	—	—	0'81	24	0'96	24	1'00	—
708	4	0'94	35	1'02	42	0'81	36	—	—	0'81	30	0'99	32	1'08	—
835	3	0'89	31	0'99	38	0'96	31	—	—	0'95	27	0'75	27	0'82	—
865	3	0'92	27	0'99	35	0'90	29	—	—	0'85	24	0'89	22	0'97	—
1048	4	dp	[22]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1072	1	p	[23]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1144	12	0'18	354	0'19	347	—	—	0'16	361	0'18	322	0'11	503	0'28	—
1235	1	0'33	(13)	0'33	13	(0'28)	(14)	—	—	(0'25)	(14)	(0'44)	(14)	(0'40)	—
1379	8 b	0'36	175	0'34	185	—	—	0'43	144	0'29	198	0'31	178	0'35	—
1469	6	0'22	100 ¹⁾	0'24	100	0'15	100	0'25	100	0'19	100	0'21	100	0'21	—
1562	1?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2917	0	p	[12]	—	—	—	—	—	—	—	—	[0'38]	[12]	—	—
3045	1?	— (Hg)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3108	8	p (Hg)	[27]	(0'59)	(72)	(0'53)	(54)	—	—	—	—	[0'31]	[27]	—	—
3138	7 b	0'44 (Hg)	193	0'48	221	0'39	171	—	—	—	—	0'49	173	—	—
3383	3 b	0'49 (Hg)	68	0'55	99	0'57	61	—	—	—	—	0'34	43	—	—

bedeuten, daß die Intensität der betreffenden Linie zu gering war, um verlässliche Werte angeben zu können (Kornfehler! zur Mittelung nicht verwendet). Werte in eckiger Klammer sind als irgendwie (benachbarte starke RAMAN-Linien, Hg -Linien, offensichtliche Fehler in der Gelatineschicht) gefälscht zu betrachten. Die Linien $\Delta\nu=1562$, 3045 konnten durch die Messung überhaupt nicht erfaßt werden. Die Entstehung der beiden Streulinien Nr. 29 und 28 (Tabelle 2) geht sowohl auf Anregung von e als auch auf $f-1144$ bzw. $g-1144$ zurück; die für beide Linien abgeleiteten Mittelwerte sind: $\varrho=0'31$, $I=48$ bzw. $\varrho=0'57$, $I=35$. Unter Berücksichtigung der Werte ϱ und I für $e-1144$ und des Intensitätsverhältnisses $Hg:e:f:g$ ergeben sich für die Intensität als Größenordnung die Beträge der Tabelle 4. 1072 ist mit $\varrho=0'69$ als polarisiert, 1048 mit $\varrho=0'92$ als depolarisiert anzunehmen. Die Untersuchung der Linien $e-3045$, 3108, 3138 und 3383 ist durch benachbarte Hg -Linien gestört.

13. Furan. Die in der Zeittafel 5 angeführten Platten wurden durchwegs entsprechend den Angaben Absatz 6 behandelt, weshalb die Spalte „Entwicklung“ fehlt (desgleichen bei Thiophen). Als Negativmaterial wurden nur Braunsiegelplatten (27700, 28241) verwendet.

¹⁾ Bezugswert.

Tabelle 5. Furan, Zeittafel.

Platte Nr.	Datum	Substanz	Belichtung		Emulsion	
			Zeit	Filter		
279	4. VIII.	CCl_4	14 Std.	o. F.	28241	0·84; 0·85; 0·86
280	14. VIII.	Furan	15 „	m. F.	27700	
281	17. VIII.	Furan	40 „	m. F.	27700	
282	18. VIII.	CCl_4	12 „	o. F.	28241	0·87; 0·85; 0·86
283	21. VIII.	Furan	48 „	m. F.	28241	
284	26. VIII.	Furan	36 „	m. F.	28241	
285	27. VIII.	CCl_4	8 „	o. F.	28241	0·83; 0·81; 0·85

Tabelle 6. Furan, Polarisationsmessungen.

Furan		Mittelwerte		Einzelbeobachtungen							
				Pl. 280		Pl. 281		Pl. 283		Pl. 284	
$\Delta\nu$	I_s	q	I	q	I	q	I	q	I	q	I
500	0?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
601	4	0·86	27	—	—	(0·81)	(33)	0·75	27	0·93	27
724	3	0·63	20	—	—	(0·65)	(21)	0·65	18	0·59	20
839	3	dp	[21]	—	—	(1·16)	(23)	[0·90]	[21]	[0·9]	[23]
871	4	0·84	32	—	—	(0·97)	(30)	0·78	30	0·88	33
986	4	0·27	32	0·36	36	0·24	(29)	0·24	29	0·22	30
1034	4	dp	[33]	—	—	—	—	—	—	—	—
1061	5	[0·22]	[66]	[0·25]	[62]	[0·23]	[63]	[0·15]	[71]	[0·22]	[66]
1138	12	0·15	231 ¹⁾	0·16	231	0·15	231	0·13	231	0·16	231
1171	0	dp	[20]	(0·78)	(3)	(0·80)	(18)	[0·84]	[17]	[1·03]	[21]
1200	00?	(p)	[9]	(0·74)	(2)	(0·83)	(12)	[0·73]	[9]	[0·52]	[9]
1270	0	(dp)	(6)	—	—	(1·29)	(6)	(1·12)	(6)	(0·76)	(6)
1380	8	0·42	139	0·34	143	0·26	143	0·22	159	0·35	126
1457	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1483	12	0·12	300	0·14	307	0·10	296	0·09	332	0·13	264
3089	3	p	[65]	—	—	[0·48]	[65]	—	—	—	—
3121	5	p (Hg)	[105]	—	—	[0·46]	[122]	[0·50]	[98]	[0·64]	[89]
3154	5	0·19	156	—	—	0·26	183	0·20	144	0·10	140

Auch hier haben sich unter dem Einfluß der Polarisationsmessungen Veränderungen im RAMAN-Spektrum ergeben. Die Streulinie Nr. 37 in I, Tabelle 9 mit $\nu' = 21618$ weist denselben Polarisationszustand auf, wie $\nu' = 21559$ $c = 1379$; sie steht zu dieser Linie im selben Intensitätsverhältnis wie $Hg\beta$ zu $Hg\epsilon$; da auch die Frequenzdifferenz 59 cm^{-1} beträgt, ist $\Delta\nu = 1320$ aus dem Streuspektrum von Furan zu streichen. Die entsprechende, angeblich von k erregte RAMAN-Linie (I, Tabelle 9, Nr. 17) ist als $i = 1139$ (3) zu deuten. — Alle Mikrophotogramme enthalten übereinstimmende Anzeigen für die Streulinien $\nu' = 21769$ und 21747 . Die erstere ist unter Nr. 34 in Tabelle 9, I. Teil enthalten und als $k = 2936$ gedeutet. Wäre diese Auffassung richtig, könnte sie, da sie ohne Filter mit der Intensität Null

1) Bezugswert.

auftritt, niemals in einer etwa gleich exponierten Filteraufnahme an dieser Stelle aufgefunden werden. Von k erregt sind die entsprechenden Linien 23531 und 23500, deren erste die Linie Nr. 15 der genannten Tabelle und dort als i 985 gedeutet ist. Für das RAMAN-Spektrum von Furan ergeben sich daher folgende Änderungen: 989 statt 986, 1138 statt 1137; neu 1171 (0), 1200 (00); $\Delta\nu = 1324$ (1)? und 2936 (0)? fallen weg. Eine Überprüfung meiner Aufnahmen 1946 und 1951 (1, Absatz c) läßt die Existenz von $\Delta\nu = 1171$ als gesichert, von 1200 als wahrscheinlich bezeichnen. Letztere Linie wurde allerdings von keinem anderen Autor angegeben, erstere hingegen erscheint auch in den neueren Aufnahmen von BONINO-MANZONI¹⁾. Diese Messungen stimmen im Frequenzgebiet unter 1700 mit meinen besser überein als die älteren aus dem Jahre 1934. Es fehlen $\Delta\nu = 1200$ (00) und 1457 (2). Neu werden hingegen folgende Linien angegeben: 2786 (0 *Hg*1), 2841 (00), 2879 (0 *Hg*1), 2927 (0), 2963 (0), 3051 (1 *Hg*1). Die Linie $e = 1034$ ist von $g = 1137$ überdeckt; die dafür gemessenen Mittelwerte sind $q = 0.68$ und $I = 27$. Zieht man wieder den auf die g -erregte Linie entfallenden Anteil ab, so erweist sich $e = 1034$ als depolarisiert ($q = 0.91$, $I = 22$).

Im allgemeinen sind hier die Bedingungen für die Polarisationsmessungen ungünstiger als bei Pyrrol und Thiophen. Nicht gemessen werden konnten $\Delta\nu = 580$ (0) und, wegen der ungünstigen Lage zwischen den starken Linien 1380 und 1483, die Linie $\Delta\nu = 1457$ (2). Die Streulinie 19815 ($\Delta\nu = 3121$) fällt fast genau mit einer *Hg* Linie zusammen.

14. Thiophen. Auch hier stimmt das neue Spektrum von BONINO-MANZONI¹⁾ mit meinen Angaben besser überein. Allerdings fehlt 375 (0), während neu angegeben werden 502 ($1/2$), 1436 (0), 1495 (00) und die *CH*-Frequenzen 2789 (*Hg*?), 2920 (0 diff.), 3003 ($1/2$).

Für die Polarisationsmessung liegen die Verhältnisse günstiger als

Tabelle 7. Thiophen, Zeittafel.

Platte Nr.	Datum	Substanz	Belichtung		Emulsion
			Zeit	Filter	
274	20. VII.	CCl_4	20 Std.	o. F.	27700 0.93; 0.91; 0.89
275	22. VII.	Thiophen	48 "	m. F.	27700
276	24. VII.	Thiophen	16 "	m. F.	27700
277	28. VII.	CCl_4	14 "	o. F.	28241 0.88; 0.89; 0.94
278	30. VII.	Thiophen	48 "	m. F.	27700 Zersetzung; ausgesch.
279	4. VIII.	CCl_4	14 "	o. F.	28241 0.84; 0.85; 0.86
285	27. VIII.	CCl_4	8 "	o. F.	28241 0.83; 0.81; 0.85
289	4. IX.	Thiophen	48 "	m. F.	28241
290	20. IX.	CCl_4	8 "	o. F.	28241 0.79; 0.80; 0.81

¹⁾ G. B. BONINO und R. MANZONI ASSIDEL, *Ricerca Scientif.* 11 a VII, 1, H. 7/8 (1936).

Tabelle 8. Thiophen, Polarisationsmessungen.

Thiophen	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelbeobachtungen					
					Pl. 275		Pl. 276		Pl. 289	
			ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
375	0		(dp)	(15)	(1'00)	(15)	—	—	—	—
453	3		dp	(20)	(0'98)	(20)	—	—	[1'26]	[19]
565	1		dp	(9)	—	—	—	—	(0'90)	(9)
604	6		0'34	95	0'31	89	0'39	112	0'33	81
686	2		1'01	15	(1'00)	(15)	—	—	1'01	15
748	4		1'00	50	1'04	47	[0'63]	[81]	0'97	53
832	7		0'08	215	0'05	189	0'11	217	0'05	261
866	1		1'00	[18]	(1'06)	(17)	—	—	[1'00]	[18]
898	$\frac{1}{2}$		dp	(10)	(1'23)	(11)	—	—	(1'00)	(9)
1032	10		0'11	161	0'07	155	0'13	166	0'09	153
1079	9		0'43	168	0'37	168	0'45	164	0'41	177
1358	9		0'13	149 ¹⁾	0'12	149	0'17	149	0'12	149
1404	12		0'35	200	0'31	193	0'41	200	0'27	246
2996	1		p	(33)	(0'52)	(37)	—	—	(0'85)	(29)
3078	8b		p (Hg)	[127]	[0'54]	[136]	(0'46)	(196)	[0'65]	[119]
3108	10		0'33 (Hg)	199	0'33	219	(0'24)	(326)	0'33	168

bei Pyrrol und Furan: alle in Tabelle 12. 1. Teil mitgeteilten Frequenzen konnten gemessen werden, wobei die Angaben für $\Delta\nu$ 375 und 565 allerdings unsicher sind. Bei $\Delta\nu$ 3078 und 3108 liegt Störung durch Hg-Linien vor.

C. Diskussion.

15. Als Zusammenfassung der Ergebnisse der Absätze 11 bis 14 möge Fig. 1 dienen, in der in üblicher Weise die Spektren von Pyrrol, Furan und Thiophen dargestellt und die depolarisierten Linien durch

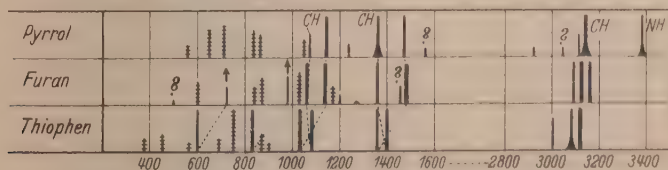


Fig. 1. Die RAMAN-Spektren von Pyrrol, Furan und Thiophen. Die den Linien beigeetzten Fragezeichen beziehen sich auf die Kenntnis des Polarisationszustandes.

Querstrichlierung gekennzeichnet sind. Bezüglich der Intensitätsangaben unterscheidet sich die Figur von Fig. 1 im 1. Teil insofern, als nunmehr nicht die geschätzten, sondern die aus der Gradations

1) Bezugswert.

kurve ermittelten Werte (vierte Spalte der Tabellen 4, 6, 8) verwendet wurden. Durch die Angabe dieser echten Intensitätsverhältnisse wird allerdings im Gebiet der Grünliche ($\nu(CH)$ Frequenzen) eine nicht vorhandene gute Meßbarkeit vorgetäuscht.

BONINO¹⁾ und BONINO MANZONI²⁾ und auch STERN THALMAYER³⁾ haben mehrfach versucht, der bei der Deutung dieser Spektren auftretenden Schwierigkeiten Herr zu werden, wobei teils elektronentheoretische Gedankengänge, teils Erfahrungen an den Derivatspektren, teils Untersuchungen über die möglichen Symmetrieverhältnisse herangezogen wurden. Nur auf diese letztere Art, das Problem anzugehen, beziehen sich die folgenden Ausführungen. Vorausgeschickt sei: Die Tatsache, daß auch starke Überexposition die Linienzahl im Spektralgebiet unter 1700 cm^{-1} nicht über 12 bis 15 treibt, spricht dafür, daß man es im wesentlichen mit jeweils nur einer Molekülform zu tun hat. Von der Voraussetzung, daß dies zutrifft, geht die folgende Diskussion aus. Andere Annahmen sollten doch wohl erst herangezogen werden, wenn sich nach einer eingehenden und gewissenhaften Prüfung die Unvereinbarkeit obiger Voraussetzung mit dem experimentellen Befund herausstellen sollte.

16. Pyrrol. Der üblichen Formulierung der Pyrrolstruktur würde die Symmetrie C_{2v} mit einer einzigen Symmetrieebene durch das Heteroatom, senkrecht zum Ring entsprechen. Hineinklappen des Imino-H Atoms in die Ringebene hätte den Übergang zur Punktgruppe C_{2v} zur Folge (C_{2v}^1). BONINO berücksichtigt hierbei noch die Möglichkeit einer „elektropolaren Bindung“ des Imino-H, wodurch — bei Erhaltung der Symmetrie — die Zahl der für die Molekülschwingungen zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade um drei vermindert würde (C_{2v}^2). Der Vollständigkeit halber hat BONINO (loc. cit.) auch die Symmetriegruppen C_{4v} und D_{4h} diskutiert: Im ersten Falle wäre Pyrrol (und auch Thiophen) als Pyramide aufzufassen, deren quadratische Basis die vier Methingruppen, deren Spitze die Iminogruppe bilden. Bei D_{4h} wird das N (bzw. S) Atom in die Mitte des „Methinquadrates“ verlegt und wieder ionogene

¹⁾ G. B. BONINO, Rend. Accad. Lincei XXV, 6a, 1^o, fasc. 9/10 (1937) 502; XXIX, 6a, 2, fasc. 9 (1936) 288 und fasc. 10 (1936) 374. — Ricerca Scientif. II a VII, 2, H. 3/4 (1936). — Gazz. chim. Ital. 66 (1936) 316. ²⁾ G. B. BONINO und R. MANZONI ANSIDEI, loc. cit. — Ferner Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 327. Ricerca Scientif. II a VII, 1, H. 7/8 (1936); 1, H. 11/12 (1936). — Rend. Accad. Lincei 24 (1936) 207. ³⁾ A. STERN und K. THALMAYER, loc. cit.

Bindung des fünften H -Atoms angenommen. Schließlich ist die Symmetrie D_{5h} heranzuziehen, die bei ebener Anordnung der fünf H -Atome und ausgeglichenen Ringbindungen annähernd erfüllt wäre. In Tabelle 9 ist alles Wesentliche über Linienverteilung und Polarisation zusammengestellt, das sich für Pyrrol in den sechs angeführten Fällen aus Atomzahl und Symmetriecharakter ergeben würde. Bei D_{4h} und D_{5h} gilt das Alternativverbot.

Tabelle 9. Linienverteilung und Polarisation¹⁾.

Pyrrol	Erwartung						Befund	
Punktgruppe	C_s	C_{2v}^I	C_{2v}^{II}	C_{4v}	D_{4h}	D_{5h}	insgesamt	gesichert
Zahl der Schwingungen .	24	24	21	24	21	24		
Ultrarotaktiv	24	21	18	11	6	3		
RAMAN-aktiv	24	24	21	17	7	7	17	14
$\varrho < \frac{6}{7}$	13	9	8	5	2	2	10	6
$\varrho = \frac{6}{7}$	11	15	13	12	5	5	6	
$\nu(CH)$	5	5	4	4	2	2	5	4
$\Delta\nu < 1700$ {	insgesamt .	19	17	13	5	5	12	11
	eben	—	12	—	4	4		
	Ring	9	9	7	3	3		
	$\varrho < \frac{6}{7}$. .	10	6	6	3	1	5	

In der Spalte „Befund“ ist das Ergebnis der Beobachtung eingetragen. Die klare Aussage, die man aus der Tabelle (besonders letzte Zeile) durch Vergleich von Befund und Erwartung herausliest, ist die Ausschließung aller Symmetrien, die höher sind als C_{2v} ; diese Aussage bleibt auch noch bestehen, wenn man, was ich ausschließen möchte, das Meßergebnis für $\Delta\nu = 1072$ wegen der Überdeckung durch $f = 1144$ als unsicher bezeichnen wollte: es bleiben immer noch vier polarisierte Linien unter 1700.

17. Die an Aminen und Ammoniumionen gesammelten Erfahrungen sprechen gegen das Vorliegen einer ionogenen Bindung des fünften H -Atoms und damit gegen das Vorliegen eines fünfwertigen Stickstoffes²⁾: In den RAMAN-Spektren primärer und sekundärer Amine wurden stets Frequenzen zwischen 3300 und 3400 beob-

¹⁾ In Tabelle 14, I. Teil ist ein Druckfehler unterlaufen. Für Pyrrol sind drei polarisierte und zwei depolarisierte $\nu(CH)$ -Frequenzen zu erwarten.

²⁾ N. V. Sidgwick, *Electronic Theory of Valency*. London 1937. S. 66.

achtet, während an Ammoniumionen immer nur RAMAN-Frequenzen unter 3300 gefunden wurden¹⁾. Daß es sich bei $\nu = 3383$ tatsächlich um die $\nu(NH)$ Frequenz handelt, hat BONINO²⁾ an Hand der Beobachtungen an *N*-Deuteriopyrrol nachgewiesen ($\nu(NH) = 3383 \rightarrow \nu(ND) = 2536$). Somit wäre auch noch die mit II bezeichnete Variante mit der Symmetrie C_{2v} auszuschließen³⁾.

Gegenüber der Erwartung fehlen im Frequenzgebiet unter 1700 mindestens sieben Linien, von denen im Falle C_{2v} eine, bei C_s jedoch fünf polarisiert sein müßten. Die Tatsache, daß sowohl nach der Theorie als auch nach der Erfahrung die polarisierten Linien im allgemeinen als intensiv zu erwarten sind, lassen daher das Vorliegen der echten oder Pseudosymmetrie C_{2v}^I für Pyrrol sehr wahrscheinlich erscheinen.

18. Thiophen und Furan. Tabelle 10 gibt für Thiophen und Furan die entsprechende Gegenüberstellung von Erwartung und Befund, aus deren Betrachtung (besonders letzte Zeile!) als erstes wieder

Tabelle 10. Linienverteilung und Polarisation.

Substanz	Thiophen				Furan			
	Erwartung				Befund			
Punktgruppe	C_s	C_{2v}	C_{4v}	D_{4h}	insgesamt	gesichert	insgesamt	gesichert
Zahl der Schwingungen .	21	21	21	21				
Ultrarotaktiv	21	18	9	6	16	7	18	17
RAMAN-aktiv	21	21	15	7				
$\rho < 6/7$	11	8	4	2	9	7	10	8
$\rho = 6/7$	10	13	11	5	7		6	5
$\nu(OH)$	4	4	3	2	3		3	
$\Delta\nu < 1700$	insgesamt .	17	17	12	5	13	15	14
	eben		11		4			
	Ring	9	9	7	3			
	$\rho < 6/7$. .	9	6	3	1	6	7	6

¹⁾ J. T. EDSALL, J. chem. Physics 5 (1937) 225 und L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 96. ²⁾ G. B. BONINO

und R. MANZONI-ANSIDEI, Ricerca Scientif. II n VII, 2, H. 3/4 (1936). ³⁾ Der

an sich naheliegende Vergleich mit Pyridin (K. W. F. KOHLHAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 305) wird besser beiseite gelassen. Da im einen Fall nur das *N*-Atom, im anderen eine Iminogruppe in den Ring eintritt, könnten die Verhältnisse unter Umständen doch sehr verschieden sein.

der Ausschluß aller höheren Symmetrien als C'_{2n} folgt. Bei Thiophen fehlen im Gebiet unter 1700 vier Linien, von denen im Falle C_s drei polarisiert, eine unpolarisiert, im Falle C'_{2n} jedoch alle depolarisiert sein sollten. Wieder ist somit die Symmetrie C'_{2n} wahrscheinlicher. Analoges gilt für Furan; daran kann auch das — übrigens nicht ausreichend gesicherte — Vorhandensein der Linie $\Delta\nu = 1200$ (00) (p) bei Furan nichts ändern.

19. Die Verwandtschaft der Spektren von Furan und Thiophen (Fig. 1) ist ziemlich deutlich. Der Erwartung entspricht die Frequenzabnahme beim Übergang von der zweiten zur dritten Zeile ($O \rightarrow S$ an der „Molekülspitze“) sowie eine Intensitätszunahme, zumindest bei jenen Frequenzen, deren zugehörige Schwingungsform eine starke Beteiligung des S -Atoms (II. Teil, Fig. 3) mit seinen beweglichen Elektronen an der inneren Molekülbewegung erwarten läßt. Schwieriger ist der Zusammenhang zwischen Furan- und Pyrrolspektrum herzustellen, obgleich ein solcher ebenfalls angedeutet ist. Der mutmaßliche Frequenzgang für die polarisierten Linien ist in der Figur eingetragen. Das nähere Eingehen auf die Verhältnisse soll jedoch bis zum Vorliegen der in der nächsten Mitteilung zu besprechenden Polarisationsmessungen an weiteren Fünferingen zurückgestellt werden.

Berichtigung zu der Arbeit:
„Die Überhitzungsgrenze und Zerreißfestigkeit
von Flüssigkeiten“¹⁾.

Von

W. Döring.

(Eingegangen am 18. 10. 37.)

Der Dampfdruck von Bläschen innerhalb einer Flüssigkeit ist bei konstantem Gesamtdruck auf der Flüssigkeit von der Oberflächenkrümmung unabhängig. Ein diesbezüglicher Fehler in den Formeln der genannten Arbeit wird richtiggestellt. Es zeigt sich, daß er auf das Zahlenergebnis praktisch keinen Einfluß hat.

In der genannten Arbeit ist mir bedauerlicherweise ein Irrtum unterlaufen. Die bekannte Tatsache der Dampfdruckerhöhung kleiner Tröpfchen wird häufig so erklärt, als ob die Ursache primär die Krümmung der Oberfläche sei. Das ist aber nur bedingt richtig insofern, als durch die Krümmung eine Erhöhung des Druckes auf der Flüssigkeit verursacht wird. Bei gleicher Temperatur und gleichem auf der Flüssigkeit lastenden Gesamtdruck ist der Dampfdruck von der Gestalt der Oberfläche völlig unabhängig. In dem hier interessierenden Fall von Blasen innerhalb der Flüssigkeit ist das leicht zu beweisen. Um Oberflächen verschiedener Krümmung in der Flüssigkeit im Gleichgewicht herzustellen, denke man sich verschieden große Gasblasen eines unlöslichen Gases hineingebracht. In diesen stellt sich ein gewisser Partialdruck des Dampfes ein. Nun muß das thermodynamische Potential des Dampfes in allen Blasen gleich sein dem der Flüssigkeit. Da aber das thermodynamische Potential bei idealen Gasmischungen von der Anwesenheit der anderen Komponente unabhängig ist, muß also der Partialdruck des Dampfes in allen Blasen gleich sein. Man kann dasselbe ebenso einfach mit Hilfe eines Kreisprozesses zeigen. Dazu denke man sich in die verschiedenen Blasen Rohre eingeführt, die für das Gas durch semipermeable Wände verschlossen seien, so daß nur der Dampf durch-

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 371.

gelassen wird. Nun kann man aus dem einen Bläschen Dampf entziehen, der dabei durch Verdampfung nachgeliefert wird, diesen gegebenenfalls expandieren oder komprimieren und in ein anderes Bläschen einführen, wodurch er wieder kondensiert wird. Nach dem zweiten Hauptsatz muß die Kompressions- oder Expansionsarbeit verschwinden. Die Partialdrucke des Dampfes müssen also gleich sein. Die gegenteilige Meinung, die man z. B. bei JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie¹⁾, an mehreren Stellen ausgeführt finden kann, und die auch ich in der genannten Arbeit geäußert habe, ist also falsch. R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI²⁾ hatten dies bereits richtig erkannt. Was ich als Irrtum dieser Verfasser bezeichnet habe, ist also durchaus richtig. Der Fehler lag vielmehr bei mir³⁾.

Das bewirkt in den Formeln meiner Arbeit einige kleine Änderungen. Es ist überall $p_v = p_n$ zu setzen. Formel (2) und (3) gehen daher über in

$$\ln \frac{p_\infty}{p_v} = \ln \frac{p_\infty}{p_n} = \frac{M}{RT_0} (p_\infty - p); \quad \frac{2\sigma}{r_n} = p_n - p,$$

Formel (8) und (9) lauten demnach richtig:

$$\ln \beta_v = \ln \frac{p'_v}{p_v} = \ln \frac{p + (2\sigma/r_v)}{p_n} = \ln \left[1 + \alpha \left(\frac{1}{x_v} - 1 \right) \right].$$

Weiterhin werden alle Formeln dadurch richtig gestellt, daß man formal $\gamma = 0$ setzt. Für die Größe A erhält man somit

$$A = \frac{n\alpha}{2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{4\pi r_n^2 \sigma}{kT} = \frac{16\pi \sigma^3}{3 kT} \cdot \frac{1}{(p_n - p)^2}$$

in Übereinstimmung mit KAISCHEW und STRANSKI. Meine weiteren Bemerkungen zu dem Ergebnis dieser Verfasser bleiben jedoch von dieser Änderung unberührt.

Weiterhin erhält man für Formel (20) jetzt richtig:

$$\begin{aligned} A' &= v_{\max.} \left[\ln \frac{\alpha - 1}{2} + \frac{3}{2} \right] \\ &= \frac{1}{3} \frac{4\pi r_{v\max.}^2 \sigma}{kT} \left[1 + \frac{2}{3} \ln \frac{z}{p_\infty} + \frac{2}{3} \frac{M}{RT_0} (p_\infty + z) - \frac{2}{3} \ln 2 \right] \\ &= \frac{128\pi \sigma^3}{81 kT z^2} \left[\ln \frac{z}{p_\infty} + \frac{M}{RT_0} (z + p_\infty) + \frac{3}{2} - \ln 2 \right]. \end{aligned}$$

¹⁾ JELLINEK, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 2. Aufl. Bd. I, S. 580; Bd. II, S. 543. ²⁾ R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) **26**

(1934) 317. ³⁾ Herr Prof. STRANSKI machte mich inzwischen freundlicherweise auf diesen Fehler aufmerksam, wofür ich ihm danke. Ich hatte meinen Irrtum jedoch vorher selbst schon bemerkt.

Auf das Ergebnis der zahlenmäßigen Berechnung der Überhitzungsgrenze von thylther haben diese Änderungen praktisch keinen Einfluß. Die Grenze in Fig. 4 verschiebt sich lediglich um etwa $\frac{1}{4}$ der eingezeichneten Fehlerbreite zu kleineren Temperaturen. Bei 140° ist diese Verschiebung demnach etwas geringer als 1°, bei höheren Temperaturen entsprechend weniger. Die numerische Übereinstimmung mit den Experimenten bleibt also völlig bestehen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

September 1937.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Der Mechanismus der Ionenleitung in festen Salzen auf Grund von Fehlordnungsvorstellungen. I.

Von

Ernst Koch und Carl Wagner.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 10. 37.)

1. Die elektrische Leitung durch Ionenwanderung in festen Salzen ist ursächlich mit gewissen Fehlordnungsstellen (Ionen auf Zwischengitterplätzen; Leerstellen im normalen Gitter) verknüpft. Bei genügend hohen Temperaturen befinden sich die Fehlordnungsstellen mit dem Kristallganzen im thermodynamischen Gleichgewicht. Es werden Methoden entwickelt, um Konzentrationen und Beweglichkeiten der einzelnen Fehlordnungsstellen zu bestimmen.

2. Es werden Leitfähigkeitsmessungen an den Systemen $AgCl + PbCl_2$, $AgCl + CdCl_2$ und $AgBr + PbBr_2$ im Temperaturgebiet von 350° bis 210° C mitgeteilt. Hieraus ergibt sich:

a) $AgCl$ bildet mit $PbCl_2$ Mischkristalle bei Zusätzen von einigen Promillen $PbCl_2$. Die Mischkristallreihe $AgCl + CdCl_2$ reicht bei 350° C bis über 10 Molproz. $CdCl_2$, ferner die Mischkristallreihe $AgBr + PbBr_2$ bis über 3·4 Molproz. $PbBr_2$.

b) Die Leitfähigkeit dieser Mischkristalle wächst bei größeren Zusätzen proportional der Zusatzkonzentration Kationen-Leerstellenkonzentration. Es wurden Leitfähigkeitssteigerungen bis auf den 600fachen Betrag des reinen Salzes gefunden ($AgCl + 10\%$ $CdCl_2$ bei 210° C).

c) Im festen Silberchlorid und Silberbromid (ohne Zusatz) kommt die elektrische Leitung dadurch zustande, daß ein Teil der Silberionen die normalen Gitterplätze unter Ausbildung von Leerstellen verlassen hat und im Zwischengitter eingebaut ist. Sowohl die Ag -Ionen auf Zwischengitterplätzen als auch die Silberionenleerstellen beteiligen sich an der Stromleitung (ungefähr in gleicher Größenordnung).

d) Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ag^+ -Leerstellen wird zahlenmäßig berechnet.

e) Die Fehlordnungskonzentrationen in $AgCl$ und $AgBr$ werden größenordnungsmäßig berechnet.

f) Es wird die Fehlordnungsenergie und die Schwellenenergie für die Wanderung der Ag^+ -Leerstellen berechnet.

3. Es wird modellmäßig gezeigt, daß auch für die Kupferhalogenide (Tief-temperaturmodifikation im Zinkblendegitter) der gleiche Fehlordnungsgrentypus wie für $AgCl$ und $AgBr$ anzunehmen ist.

1. Problemstellung.

In kristallisierten Ionenverbindungen wird in einer Reihe von Fällen im Temperaturgebiet von einigen hundert Grad unter dem Schmelzpunkt eine wohl definierte elektrische Stromleitung durch

Ionen festgestellt¹⁾. Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse sind diese Erscheinungen auf gewisse Fehlordnungszustände zurückzuführen, die mit dem Kristallgittern im thermodynamischen Gleichgewicht sind²⁾.

1. Eine gewisse Zahl von Ionen ist auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Ionenbewegung und Stromleitung ist möglich durch einen Sprung eines Ions auf den nächstbenachbarten leeren Zwischengitterplatz (vgl. Fig. 1, links oben).

Eine neue Variante des Wanderungsmechanismus ist in Fig. 1 (unten rechts) angegeben. Hier verdrängt ein Ag^+ -Ion auf Zwischengitterplatz ein nächstbenachbartes Ag^+ -Ion von seinem Gitterplatz, so daß letzteres auf den nächsten Zwischengitterplatz springt.

2. Eine gewisse Zahl von Plätzen des Gitters ist leer. Ionenbewegung und Stromleitung ist möglich durch Sprung eines benachbarten Ions von einem normalen Gitterplatz auf eine Leerstelle, wobei an der Stelle des bewegten Ions eine Leerstelle neu entsteht, so daß der Vorgang entsprechend wiederholt werden kann (vgl. Fig. 1 und 2). Wir beschreiben diesen Vorgang abgekürzt als „Wanderung einer Leerstelle“.

Platzvertauschungen gleichartiger benachbarter Ionen in einem einzelnen Elementarakt sind gegenüber den vorerwähnten Vorgängen relativ selten, wie auf Grund der Gleichheit der Ionenbeweglichkeit bei Leitfähigkeitsmessungen und bei Diffusionsversuchen bewiesen wird³⁾.

Die von A. SMEKAL⁴⁾ eingeführten „Lockerstellen“ außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts (Kristallspalten u. a.) sind bei genügend hohen Temperaturen ohne wesentlichen Einfluß.

¹⁾ Vgl. z. B. die zusammenfassenden Darstellungen von: C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII, Tl. 1. Leipzig 1932. S. 383ff. W. SEITH, Z. Elektrochem. **40** (1936) 635. ²⁾ J. FRENKEL, Z. Physik **35** (1926) 652. C. WAGNER und W. SCHOTTKY, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163. C. WAGNER, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 177; (B) **22** (1933) 181. Physik. Z. **36** (1935) 721. W. SCHOTTKY, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 335. Über Energiefragen der Fehlordnung vgl. ferner: W. JOST, J. chem. Physics **1** (1933) 466. Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 129. W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 1. ³⁾ C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. physik. Chem. **129** (1927) 69. Z. anorg. allg. Chem. **177** (1928) 253. G. VON HEVESY und W. SEITH, Z. Physik **56** (1929) 790; **57** (1929) 869. C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 139. ⁴⁾ A. SMEKAL, Z. techn. Physik **8** (1927) 570. Handbuch d. Physik, Bd. XXIV, Tl. 2, Kap. 5. 2. Aufl. Berlin 1934.

Um zu einem tieferen Verständnis der Leitfähigkeitserscheinungen und der sonstigen Platzwechselvorgänge zu gelangen, erscheint es notwendig, die Konzentrationen und die Beweglichkeiten der einzelnen Fehlordnungsstellen im Kristall aus geeigneten Experimenten zahlenmäßig abzuleiten.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll sein, hierfür geeignete Meßmethoden anzugeben und deren Anwendung an Hand einzelner Beispiele zu erläutern.

Der Gedankengang möge an dem besonders durchsichtigen Fall des Silberbromids kurz umrissen werden. Für Silberbromid ist bekannt, daß die Stromleitung praktisch allein durch Silberionen übernommen wird¹⁾. Es liegt infolgedessen nahe, überwiegend eine Fehlordnung im Silberionenteilgitter anzunehmen. D. h. die Silberionen

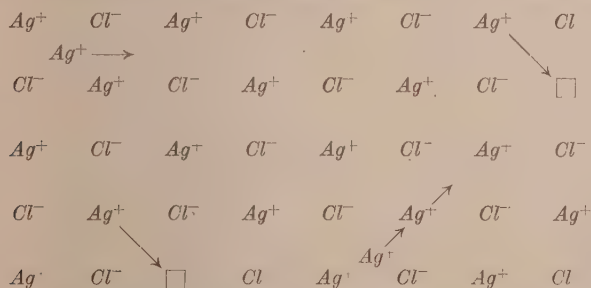


Fig. 1. Fehlordnungsmodell nach FRENKEL (= Grenztypus I).

auf normalen Gitterplätzen [Symbol: $Ag^+(g)$] haben teilweise ihre Plätze unter Ausbildung von Leerstellen [Symbol: $\square (Ag^+)$] verlassen und sind dafür auf Zwischengitterplätze [Symbol: $Ag^+(z)$] eingebaut (vgl. Fig. 1). Dieses Bild haben C. WAGNER und J. BEYER²⁾ durch Kombination von röntgenographischer Bestimmung der Gitterkonstante und von makroskopischer Dichtebestimmung bestätigt.

Die elektrische Leitfähigkeit κ des reinen Silberbromids ist alsdann gegeben durch die Summe der Produkte aus Konzentrationen und Beweglichkeiten der einzelnen Fehlordnungsstellen.

Falls es gelingt, die Beweglichkeiten der beiden Sorten von Fehlordnungsstellen zu ermitteln, dann kann man aus der bekannten elektrischen Leitfähigkeit auch die räumlichen Konzentrationen

¹⁾ Vgl.: C. TUBANDT, loc. cit.

²⁾ C. WAGNER und J. BEYER, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 113.

$[Ag^+(z)] = [\square(Ag^+)]$ berechnen, ganz entsprechend dem Ansatz von F. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER¹⁾ zur Berechnung von $[H^+]$ und $[OH^-]$ in reinem Wasser aus der gemessenen Leitfähigkeit.

Die Bestimmung der Beweglichkeit der Leerstellen ist möglich aus Messungen an Mischkristallen aus $AgBr$ mit einem kleinen Zusatz an $PbBr_2$. Da in dem Zusatzsalz auf zwei Br^- -Ionen nur ein Kation kommt, finden wir im Mischkristall bei ungestörtem Anionengitter jeweils eine Kationenleerstelle auf ein Molekül $PbBr_2$ -Zusatz, sofern der Zusatz groß gegenüber den Fehlordnungskonzentrationen des reinen Silberbromids ist. Leitfähigkeitsmessungen an $AgBr-PbBr_2$ -Mischkristallen mit bekannten Konzentrationen an Kationenleerstellen ermöglichen aber die Bestimmung der Beweglichkeit der einzelnen Kationenleerstelle.

Analoge Messungen an Mischkristallen aus $AgBr$ mit Ag_2S -Zusatz (Ag^+ auf Zwischengitterplätzen entsprechend der Ag_2S -Menge) ergeben (im Prinzip) die Beweglichkeit von Silberionen auf Zwischen-gitterplätzen.

Bei der Durchführung dieses Gedankenganges ergibt sich, daß die Löslichkeit von Ag_2S in festem $AgBr$ viel zu gering ist. Infolgedessen ist man gezwungen, den Anstieg der Leitfähigkeit des $AgBr-PbBr_2$ -Mischkristalls als Funktion des $PbBr_2$ -Zusatzes im einzelnen zu analysieren, woraus sich die gesuchten Größen ebenfalls ableiten lassen, wenn auch zunächst noch mit hoher Fehlergrenze.

Schwierigkeiten dieser und anderer Art weisen auf die Notwendigkeit eines möglichst allgemeinen Ansatzes hin (vgl. Abschnitt 2 bis 4), um nicht durch zu spezielle Annahmen in eine gedankliche Sackgasse zu geraten, wenn auch in vielen Einzelfällen gewisse Grenztypen praktisch vorherrschen können.

In einem Ionenkristall der allgemeinen Formel A^+B^- hat man grundsätzlich vier verschiedene Arten von Fehlordnungszuständen²⁾:

1. Kationen auf Zwischengitterplätzen: $A^+(z)$.
2. Leerstellen im Kationenteilgitter: $\square(A^+)$.
3. Anionen auf Zwischengitterplätzen: $B^-(z)$.
4. Leerstellen im Anionenteilgitter: $\square(B^-)$.

¹⁾ F. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER, Z. physik. Chem. **14** (1894) 317.

²⁾ Die Möglichkeit der Substitution von Kationen durch Anionen (und umgekehrt) bleibt zunächst unberücksichtigt, da solche Zustände aus elektrostatisch-energetischen Gründen einigermaßen unwahrscheinlich sind.

Aus Elektroneutralitätsgründen sind im einfachen Ionenkristall von ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung jeweils mindestens zwei verschiedene Arten von Fehlordnungszuständen anzunehmen. Als besonders einfache Grenztypen sind diejenigen Systeme zu betrachten, in denen vorwiegend nur zwei Arten von Fehlordnungszuständen auftreten¹⁾.

Grenztypus I: Kationen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Kationenteilgitter.

Grenztypus II: Anionen auf Zwischengitterplätzen und Leerstellen im Anionenteilgitter.

Grenztypus III: Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen.

Grenztypus IV: Leerstellen im Kationen- und Anionenteilgitter.

Allgemein erscheint die Einführung von Grenztypen und deren besondere Diskussion sinngemäß, da die Bestimmung der Überführungszahl häufig zu einfachen Grenzfällen des Experimentes führt²⁾ (Stromleitung entweder nur durch Kationen, z. B. $AgBr$, oder nur durch Anionen, z. B. $PbCl_2$). In gleicher Richtung liegen die Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen an Mischkristallen (vgl. Abschnitt 3). Die Zweckmäßigkeit der besonderen vorstehenden Grenztypen muß durch Vergleich mit Einzelbeispielen erwiesen werden.

Grenztypus I und II hat bereits J. FRENKEL³⁾ im Jahre 1926 angegeben. Grenztypus IV ist neuerdings von W. SCHOTTKY⁴⁾ und von W. JOST⁵⁾ diskutiert worden. Ausgangspunkt für die Aufstellung des Grenztypus IV war die Überlegung, daß speziell bei den Alkalihalogeniden Besetzung von Zwischengitterplätzen energetisch ungünstig ist und Ausbildung von Leerstellen wahrscheinlicher ist. Der entgegengesetzte Fall — lediglich Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen ohne Leerstellen

(Grenztypus III) — ist zunächst nur als rein formale Kombinationsmöglichkeit hingeschrieben. Wie in einer späteren Mitteilung gezeigt werden soll, ist für Calciumfluorid (CaF_2) Grenztypus III ernsthaft

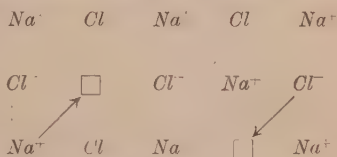


Fig. 2. Fehlordnungsmodell nach SCHOTTKY (— Grenztypus IV).

¹⁾ Bezeichnungen übereinstimmend mit W. SCHOTTKY (loc. cit.). ²⁾ Vgl.: C. TUBANDT, loc. cit. ³⁾ J. FRENKEL, Z. Physik **35** (1926) 652. ⁴⁾ W. SCHOTTKY, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 335. ⁵⁾ W. JOST, Physik. Z. **36** (1935) 757. W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 1.

in Betracht zu ziehen, obgleich die zur Zeit vorliegenden Experimente noch keine endgültige Aussage gestatten.

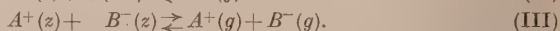
Eine Entartung des obigen Grenztypus I ist von L. W. STROCK¹⁾ für $\alpha\text{-AgJ}$ und von P. RAHLFS²⁾ für $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ und Analoga durch röntgenographische Untersuchung gefunden worden. In ein wohlgeordnetes Anionengitter sind die Kationen ohne wesentliches Ordnungsprinzip eingelagert. Im gleichen Sinne — wenn auch weniger extrem liegend — sind neuerdings die Strukturen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ³⁾ sowie von $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgJ}_4$ ⁴⁾ gedeutet worden.

Für die Verwirklichung der Grenztypen im Einzelfall kann zur Zeit nur in ganz wenigen Fällen der volle Beweis geführt werden. Vorläufig muß als Hauptargument gelten, daß die Anwesenheit der Ionenart mit dem größeren Ionenradius auf Zwischengitterplätzen vielfach als sehr unwahrscheinlich gelten kann, wie die energetischen Abschätzungen nach W. SCHOTTKY und W. JOST im einzelnen ergeben. Diese Überlegungen führen jedoch nicht in allen Fällen zu eindeutigen Entscheidungen. Es ist daher notwendig Methoden zu entwickeln, um die Verwirklichung der angenommenen Grenztypen im Einzelfall experimentell zu prüfen. W. JOST und G. NEHLEP⁵⁾ haben die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit als Kriterium vorgeschlagen. Weitere Möglichkeiten sind nachstehend angegeben.

2. Massenwirkungsgleichungen der Fehlordnungsgleichgewichte in einem Ionenkristall A^+B^- .

Gegeben sei ein Ionenkristall mit einwertigen Kationen A^+ und einwertigen Anionen B^- . Die Ionen auf normalen Gitterplätzen bezeichnen wir mit $A^+(g)$ und $B^-(g)$, ferner die Einzelfehlordnungszustände mit den in Abschnitt 1 angegebenen Symbolen.

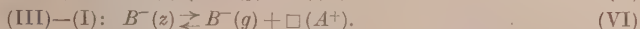
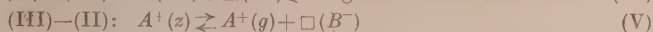
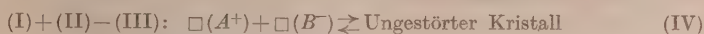
Die maßgebenden Gleichgewichte können wir in folgender Weise formulieren:



¹⁾ L. W. STROCK, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 441; **31** (1935) 132.

²⁾ P. RAHLFS, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 157. ³⁾ G. HÄGG und G. SÖDERHOLM, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 88. G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. E. J. M. VERWEY, Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 65, 317. J. chem. Physics **3**, 592. Physica **2** (1935) 1059. E. KORDES, Z. Kristallogr. **91** (1935) 193. ⁴⁾ J. A. KETELAAR, Z. Kristallogr. **87** (1934) 436. Z. physik. Chem. (B) **26** (1935) 327; **30** (1935) 53. ⁵⁾ W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 1; **34** (1936) 348.

Durch Kombination folgen die (nicht mehr unabhängigen) Gleichgewichte:



Für die letztgenannten drei Gleichgewichtsreaktionen setzen wir das Massenwirkungsgesetz an. Hierzu definieren wir nach dem Vorgang von W. SCHOTTKY¹⁾ als „Gitterkonzentrationen“ den Quotienten aus Fehlordnungsstellenzahl und Zahl der normalen Gitterplätze der betreffenden Ionenart (Symbol x mit zugehörigem Index).

Wir beschränken uns ausdrücklich auf kleine Fehlordnungskonzentrationen (Gebiet ideal verdünnter Lösungen). Die „Gitterkonzentrationen“ der Ionen auf normalen Gitterplätzen sind daher praktisch gleich 1 zu setzen²⁾:

$$x_{\square(A^+)} \cdot x_{\square(B^-)} = K \quad (1)$$

$$\frac{x_{A^+(z)}}{x_{\square(B^-)}} = k_1, \quad (2)$$

$$\frac{x_{B^-(z)}}{x_{\square(A^+)}} = k_2. \quad (3)$$

Ferner gilt im ganzzahlig stöchiometrisch zusammengesetzten A^+B^- -Kristall als Ausdruck der Elektroneutralität:

$$x_{A^+(z)} - x_{\square(A^+)} = x_{B^-(z)} - x_{\square(B^-)}. \quad (4)$$

Bei der Mischkristallbildung von Salzen mit gleichem Formeltypus (z. B. $AgCl + NaCl$) findet einfach eine Substitution der ursprünglich vorhandenen Ionen durch solche des Zusatzes statt, sofern die Ionenradien nicht allzu verschieden sind. Besonderheiten hinsichtlich der Zwischengitterplatz-Besetzung oder Ausbildung von Leerstellen sind in erster Näherung nicht zu erwarten. Derartige „normale“ Mischkristalle ergeben für unsere Fragestellung keine wesentliche Unterlage.

Effekte von entscheidender Bedeutung treten aber auf, wenn Mischkristallbildung mit Bestandteilen von ungleichem Formeltypus auftritt (z. B. $FeO + O$, $AgBr + PbBr_2$, $CaF_2 + YF_3$)³⁾.

1. Wir betrachten zunächst einen Kristall mit Kationenüberschuß. Dieser ist aus Gründen der Elektroneutralität als solcher nicht möglich, sondern nur in folgenden Formen:

a) Metallüberschuß = Überschuß an Kationen + Elektronen.

b) Mischkristallbildung mit einem Fremdsalz, das mehr Kationen als Anionen enthält, z. B. $AgBr + Ag_2S$. Dabei wird angenommen, daß die neu hinzukommenden höherwertigen Anionen S in genau gleicher Weise wie die Anionen Br^- des Ausgangssalzes eingebaut werden (ungefähr gleicher Ionenradius für beide Ionenarten).

¹⁾ W. SCHOTTKY, loc. cit. ²⁾ Bezeichnung der Massenwirkungskonstanten k_1 , k_2 und K übereinstimmend mit W. SCHOTTKY (loc. cit.). ³⁾ Über eine allgemeine Diskussion der „anormalen“ Mischkristallbildung vgl.: G. HÄGG, Z. Kristallogr. (A) **91** (1935) 114. L. W. STROCK, Z. Kristallogr. (A) **93** (1936) 285.

2. Ein Kristall mit Kationenüberschuß (— Anionenüberschuß) ist entsprechend in folgenden Formen möglich:

a) Metalldefizit = Überschuß an Kationen und an Elektronen.

b) Mischkristallbildung mit einem Fremdsalz, das weniger als 1 Kation auf 1 Anion enthält, z. B. $AgBr + PbBr_2$.

Auch hier wird angenommen, daß die neu hinzutretenden höherwertigen Kationen Pb^{2+} in genau gleicher Weise wie die Kationen Ag^+ des Ausgangssalzes eingebaut werden (ungefähr gleiche Ionenradien für beide Ionenarten).

Es sei ferner angenommen, daß die Ionen auf Zwischengitterplätzen und die Ionenleerstellen in statistischer Unordnung verteilt sind. Insbesondere soll eine bevorzugte räumliche Nachbarschaft (= Assoziation) dieser Fehlordnungsstellen mit überschüssigen Elektronen, Elektronendefektstellen oder höherwertigen Ionen des Zusatzsalzes (z. B. Pb^{2+} oder S) nicht in nennenswertem Ausmaß stattfinden, da in die obigen Massenwirkungsgleichungen nur die Konzentrationen der „nicht-assoziierten“ Fehlordnungsstellen eingehen. Diese Annahme konnte in Einzelfällen geprüft und durch das Experiment in den untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereichen bestätigt werden (vgl. Abschn. 5d). Prüfung weiterer Einzelfälle ist notwendig.

Wir bezeichnen den Kationenüberschuß, gleichfalls als „Gitterkonzentration“ gemessen, mit y (negatives y bedeutet Anionenüberschuß)¹⁾:

$$y = \frac{\text{Kationenzahl minus Anionenwahl}}{\text{Zahl der normalen Kationengitterplätze}} \quad (5)$$

Als dann gilt an Stelle der Gleichung (4) die allgemeinere Gleichung (6):

$$x_{A^{+}(z)} - x_{\square(A^{+})} = x_{B^{-}(z)} - x_{\square(B^{-})} + y. \quad (6)$$

Aus den Gleichungen (1), (2), (3) und (6) ergeben sich für die Konzentrationen der einzelnen Fehlordnungsstellen als Funktion von y folgende Ausdrücke:

$$x_{A^{+}(z)} = \frac{+\frac{1}{2}y + \sqrt{\frac{1}{4}y^2 + K(1+k_1)(1+k_2)}}{1+k_1} \cdot k_1, \quad (7)$$

$$x_{B^{-}(z)} = \frac{-\frac{1}{2}y + \sqrt{\frac{1}{4}y^2 + K(1+k_1)(1+k_2)}}{1+k_2} \cdot k_2, \quad (8)$$

$$x_{\square(A^{+})} = \frac{-\frac{1}{2}y + \sqrt{\frac{1}{4}y^2 + K(1+k_1)(1+k_2)}}{1+k_2} \quad (9)$$

$$x_{\square(B^{-})} = \frac{+\frac{1}{2}y + \sqrt{\frac{1}{4}y^2 + K(1+k_1)(1+k_2)}}{1+k_1} \quad (10)$$

Hieraus ergeben sich zugleich auch die Konzentrationen der einzelnen Fehlordnungsstellen i ohne Zusatz ($y=0$), die wir mit x_i^0 bezeichnen wollen. Insbesondere folgt für deren halbe Summe:

$$\frac{1}{2} \sum x_i^0 = \sqrt{K(1+k_1)(1+k_2)}. \quad (11)$$

¹⁾ Näherungsweise für kleine y kann man auch schreiben:

$$y \approx \frac{\text{Kationenwahl minus Anionenwahl}}{\text{Kationenwahl}}, \\ \approx \text{Molenbruch des Zusatzsalzes.}$$

Für das Verhältnis der einzelnen Fehlordnungskonzentration x_i für $y \geq 0$ zu dem speziellen Wert x_i^0 (für $y=0$) ergeben sich die später noch benötigten Ausdrücke:

$$\frac{x_{A^+(z)}}{x_{A^+(z)}^0} = \frac{x_{\square(B^-)}^0}{x_{\square(B^-)}^0} = + \frac{\frac{1}{2}y}{\frac{1}{2}\Sigma x_i^0} + \sqrt{\left(\frac{\frac{1}{2}y}{\frac{1}{2}\Sigma x_i^0}\right)^2 + 1}, \quad (12)$$

$$\frac{x_{\square(A^+)}^0}{x_{\square(A^+)}^0} = \frac{x_{B^-(z)}}{x_{B^-(z)}^0} = - \frac{\frac{1}{2}y}{\frac{1}{2}\Sigma x_i^0} + \sqrt{\left(\frac{\frac{1}{2}y}{\frac{1}{2}\Sigma x_i^0}\right)^2 + 1}. \quad (13)$$

3. Allgemeine Eigenschaften anomaler Mischkristalle der Salze $A^+ B^-$.

Auf Grund qualitativer Anwendung des Massenwirkungsgesetzes oder auf Grund quantitativer Diskussion der Gleichungen (7) bis (10) erkennt man für größere Zusatzkonzentrationen ($|y| \gg \Sigma x_i^0$) folgende Sondergesetze:

Satz I: Falls der Kationenüberschuß y positiv ist und groß gegenüber den einzelnen Fehlordnungskonzentrationen für $y=0$ (reines Salz) gewählt wird, finden wir im wesentlichen nur noch Kationen auf Zwischengitterplätzen und Anionenleerstellen.

Das Verhältnis dieser Konzentrationen ist durch Gleichung (2) zu k_1 gegeben, deren Summe gemäß Gleichung (6) gleich y :

$$x_{A^+(z)} + x_{\square(B^-)} = y. \quad (14)$$

Die Größen $x_{A^+(z)}$ und $x_{\square(B^-)}$ sind aus Beobachtungen in folgender Weise zu ermitteln. Bezeichnen wir mit ν_0 die Zahl der Gitterplätze pro Elementarzelle entsprechend den Forderungen der strengen Strukturtheorie (je $\nu_0/2$ für Kation- und Anionplätze), dann ist die mittlere Kationzahl pro Elementarzelle gleich $\frac{1}{2}\nu_0 \cdot (1 + x_{A^+(z)})$ und die mittlere Anionzahl pro Elementarzelle gleich $\frac{1}{2}\nu_0 \cdot (1 - x_{\square(B^-)})$. Andererseits folgt die Summe = mittlere Atomzahl ν pro Elementarkörper in bekannter Weise aus röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten und der makroskopisch bestimmten Dichte.

Aus der Gleichung:

$$\frac{1}{2}\nu_0 \cdot (1 + x_{A^+(z)}) + \frac{1}{2}\nu_0 \cdot (1 - x_{\square(B^-)}) = \nu \quad (y \gg \Sigma x_i^0) \quad (15)$$

folgt zusammen mit Gleichung (14):

$$k_1 = \frac{x_{A^+(z)}}{x_{\square(B^-)}} = \frac{\frac{1}{2}y \cdot \nu_0 + (\nu - \nu_0)}{\frac{1}{2}y \cdot \nu_0 - (\nu - \nu_0)} \quad (y \gg \Sigma x_i^0). \quad (16)$$

Satz II: Falls der relative Kationenüberschuß y negativ ist (= Anionenüberschuß) und der Absolutwert von y groß gegenüber den einzelnen Fehlordnungskonzentrationen für $y=0$ (reines Salz) gewählt wird, finden wir im wesentlichen nur noch Anionen auf Zwischengitterplätzen und Kationenleerstellen.

Das Verhältnis dieser Konzentrationen ist nach (2) gleich k_2 und die Summe nach (6) gleich $|y|$:

$$x_{\square(A^+)} + x_{B^-(z)} = |y| \quad (-y \gg \Sigma x_i^0). \quad (17)$$

Die Größe k_2 kann in der gleichen Weise wie k_1 aus Beobachtungen abgeleitet werden:

$$k_2 = \frac{x_{B^-(z)}}{x_{\square(A^+)}} = \frac{\frac{1}{2}|y| \cdot \nu_0 + (\nu - \nu_0)}{\frac{1}{2}|y| \cdot \nu_0 - (\nu - \nu_0)} \quad (-y \gg \Sigma x_i^0). \quad (18)$$

Bei den bisher vorliegenden experimentellen Untersuchungen ist innerhalb der Meßgenauigkeit für die Quotienten k_1 bzw. k_2 nach Gleichung (16) und (18) jeweils nur der qualitative Wert „groß gegen Eins“ oder „klein gegen Eins“ gefunden worden. D. h. entweder ist der Überschuß der betreffenden Ionenart praktisch quantitativ auf Zwischengitterplätzen untergebracht (z. B. $SrF_2 + LaF_3^{1)}$, $CaF_2 + YF_3^{2)}$, oder aber es finden sich praktisch ausschließlich Leerstellen im Teilgitter der unterschüssigen Ionenart (z. B. $FeO + O^{3)}$, $FeS + S^{4)}$, $FeSe + Se^{5)}$), wie für die Grenztypen I bis IV charakteristisch ist (vgl. Tabelle 1).

Die bisher vorliegenden Untersuchungen sind noch nicht systematisch gemacht worden. Insbesondere fehlen Messungen, um für ein bestimmtes Salz sowohl über k_1 als auch über k_2 Aussagen machen zu können. Hierzu ist es in erster Linie notwendig, unsere Kenntnis über Existenz und Homogenitätsgebiete der „anormalen“ Mischkristalle zu erweitern, wozu Leitfähigkeitsmessungen ein wertvolles Hilfsmittel sein können (vgl. Abschn. 5).

Tabelle 1. Fehlordnungsgrenztypen eines Salzes A^+B^- .

Grenz- typus	Kennzeichnung für $y = 0$ (reines Salz)	Kennzeichnung für positives y (Kat- ionenüberschuß bzw. Anionenunterschluß)	Kennzeichnung für negatives y (Kat- ionenunterschluß bzw. Anionenüberschuß)
1	2	3	4
I	$k_1 \gg 1; k_2 \leq 1; x_{A^+(z)} = x_{\square(A^-)}$	$x_{A^+(z)} = y$	$x_{\square(A^-)} = y $
II	$k_1 \leq 1; k_2 \gg 1; x_{B^-(z)} = x_{\square(B^-)}$	$x_{\square(B^-)} = y$	$x_{B^-(z)} = y $
III	$k_1 \gg 1; k_2 \gg 1; x_{A^+(z)} = x_{B^-(z)}$	$x_{A^+(z)} = y$	$x_{B^-(z)} = y $
IV	$k_1 \leq 1; k_2 \leq 1; x_{\square(A^+)} = x_{\square(B^-)}$	$x_{\square(B^-)} = y$	$x_{\square(A^+)} = y $

4. Die elektrische Leitfähigkeit anomaler Mischkristalle der Salze A^+B^- .

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, sind aus der elektrischen Leitfähigkeit anomaler Mischkristalle weitgehende Schlüsse auf den Fehlordnungszustand des reinen Salzes möglich.

¹⁾ J. A. A. KETELAAR und P. J. H. WILLEMS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 29. ²⁾ E. ZINTL und UDGAARD, erscheint demnächst. ³⁾ E. R. JETTE und F. FOOTE, J. chem. Physics **1** (1933) 29. ⁴⁾ G. HÄGG und J. SUCKSDORFF,

Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 444. ⁵⁾ G. HÄGG und A. L. KINGSTRÖM, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 453.

Wir beschränken unsere Aussagen ausdrücklich auf Ionenleiter bzw. gegebenenfalls auf die Ionen-Teil-Leitfähigkeit. Da in Systemen mit Metallüberschuß oder Defizit (z. B. $FeO + O$) in der Gesamtleitfähigkeit der Elektronenanteil sehr stark überwiegt, denken wir in erster Linie an anomale Mischkristalle vom Typus $AgBr + PbBr_2$ mit praktisch reiner Ionenleitung.

Bezeichnen wir die gesamte Kationenkonzentration (= Anionenkonzentration) in Mol/cm³ mit c , dann erhalten wir die räumliche Konzentration der einzelnen Fehlordnungsstelle i durch Multiplikation mit der zugehörigen Gitterkonzentration x_i zu $x_i \cdot c$. Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Fehlordnungsstelle in cm/sec für die Feldstärke von 1 Volt/cm sei mit u_i bezeichnet; ferner ist F das elektrochemische Äquivalent 96500 Coulomb. Als dann gilt für die Ionenleitfähigkeit κ (Ohm⁻¹ · cm⁻¹) in bekannter Weise:

$$\kappa = \sum x_i \cdot c \cdot F \cdot u_i. \quad (19)$$

Zur Abkürzung bezeichnen wir den Leitfähigkeitsanteil für die einzelne Fehlordnungsstellenart i mit κ_i . Die κ_i -Größen und x_i -Größen für das reine Salz kennzeichnen wir durch den oberen Index 0 und erhalten unter Einführung von Gleichung (11) bis (13):

$$\kappa = \sum \kappa_i = \frac{1}{2} \left(\frac{y}{\frac{1}{2} \sum x_i^0} \right) \cdot [(x_{A^+(z)}^0 + x_{\square(B^-)}^0) - (x_{\square(A^+)}^0 + x_{B^-(z)}^0)] \cdot \left. \begin{aligned} &+ \sqrt{\frac{1}{\frac{1}{2} \sum x_i^0} \left(\frac{y}{\frac{1}{2} \sum x_i^0} \right)^2 + 1} \cdot [(x_{A^+(z)}^0 + x_{\square(B^-)}^0) + (x_{\square(A^+)}^0 + x_{B^-(z)}^0)] \right] \quad (20) \end{aligned}$$

Betrachtet man die Leitfähigkeit κ als Funktion von y , so erhält man bei graphischer Darstellung Hyperbeln (vgl. Fig. 3), deren Asymptoten einander im Koordinatennullpunkt ($y = 0, \kappa = 0$) schneiden. Da gerade der Leitfähigkeitsanstieg proportional dem Zusatz bei größeren Zusätzen besonders charakteristisch erscheint, sind die geeignetsten Bestimmungsstücke dieser Hyperbel:

1. die Ordinatenhöhe κ^0 für $y = 0$:

$$\kappa^0 = [(x_{A^+(z)}^0 + x_{\square(B^-)}^0) + (x_{\square(A^+)}^0 + x_{B^-(z)}^0)], \quad (21)$$

2. das Steigungsmaß der Asymptote für positives y :

$$\kappa'(y > 0) = \frac{1}{\frac{1}{2} \sum x_i^0} \cdot (x_{A^+(z)}^0 + x_{\square(B^-)}^0), \quad (22)$$

3. das Steigungsmaß der Asymptote für negatives y :

$$\kappa'(y < 0) = -\frac{1}{\frac{1}{2} \sum x_i^0} \cdot (x_{\square(A^+)}^0 + x_{B^-(z)}^0). \quad (23)$$

Aus den vorstehenden Bestimmungsstücken sind sofort die charakteristischen Kombinationen der Stoffkonstanten zu ermitteln:

$$\frac{1}{2} \sum x_i^0 = \frac{\kappa^0}{\kappa'(y > 0) - \kappa'(y < 0)}, \quad (24a)$$

$$x_{A^+(z)}^0 + x_{\square(B^-)}^0 = \kappa^0 \cdot \frac{\kappa'(y > 0)}{\kappa'(y > 0) - \kappa'(y < 0)}, \quad (24b)$$

$$x_{\square(A^+)}^0 + x_{B^-(z)}^0 = \kappa^0 \cdot \frac{-\kappa'(y < 0)}{\kappa'(y > 0) - \kappa'(y < 0)}. \quad (24c)$$

Mangels geeigneter Zusatzstoffe, die eine Mischkristallbildung in genügender Konzentration ermöglichen, kann man unter Umständen nur die eine Hyperbel-

hälfte zur Verfügung haben. In diesem Falle kann man an Stelle der einen Asymptotenneigung das Steigungsmaß der Hyperbel im Punkte $y=0$ benutzen:

$$z'(y=0) = \frac{\frac{1}{2}[z_{A^+(z)}^0 + z_{\square(B^-)}^0] - \frac{1}{2}[z_{\square(A^+)}^0 + z_{B^-(z)}^0]}{\frac{1}{2}\Sigma x_i^0} \quad (25)$$

So folgt z. B. aus gegebenen Bestimmungsstücken (21), (23) und (25):

$$\frac{1}{2}\Sigma x_i^0 = \frac{z_0}{2z'(y=0) - 2z'(y<0)} \quad (26a)$$

$$z_{A^+(z)}^0 + z_{\square(B^-)}^0 = z_0 \frac{2z'(y=0) - z'(y<0)}{2z'(y=0) - 2z'(y<0)}, \quad (26b)$$

$$z_{\square(A^+)}^0 + z_{B^-(z)}^0 = z_0 \frac{-z'(y<0)}{2z'(y=0) - 2z'(y<0)}. \quad (26c)$$

Falls man eine Hyperbelhälfte mit Minimum des z -Wertes zur Verfügung hat, ist eine Auswertung auch auf Grund der Ordinatenhöhe des Minimums $(z/x^0)_{\min}$ möglich. Wie jedoch die Erläuterung zu Fig. 3 zeigt, sind die Änderungen von $(z/x^0)_{\min}$ verhältnismäßig gering.

Ganz allgemein ergibt sich, daß an die Genauigkeit der Meßpunkte sehr hohe Anforderungen gestellt werden müssen, sofern alle Bestimmungsstücke aus einer Hyperbelhälfte abgeleitet werden sollen (vgl. hierzu auch Abschn. 5d).

Die Teilleitfähigkeiten $z_{A^+(z)}^0$ usw. einzeln können durch Bestimmung der Überföhrungszahlen n in den Asymptotengebieten der Hyperbel ermittelt werden. Hierfür sind folgende Hilfsgleichungen zu benutzen:

$$\left(\frac{n(\text{Kation})}{n(\text{Anion})} \right) = \frac{z_{A^+(z)}^0}{z_{\square(B^-)}^0} \quad (\text{für } y \gg \frac{1}{2}\Sigma x_i^0), \quad (27)$$

$$\left(\frac{n(\text{Kation})}{n(\text{Anion})} \right) = \frac{z_{\square(A^+)}^0}{z_{B^-(z)}^0} \quad (\text{für } -y \gg \frac{1}{2}\Sigma x_i^0). \quad (28)$$

Aus diesen Bestimmungsstücken folgt zugleich die Überföhrungszahl für $y=0$ (reines Salz). Nötigenfalls kann aber auch an Stelle des einen Bestimmungsstückes (27) oder (28) umgekehrt auch das bekannte Überföhrungsverhältnis für $y=0$ (reines Salz) treten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich allgemein aus Leitfähigkeitsmessungen an anomalen Mischkristallen auch für das reine Salz die Summe der Konzentrationen aller Fehlordnungsstellen, sowie die Leitfähigkeitsbeiträge jeder einzelnen Fehlordnungsstellenart ableiten lassen. Für die Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Fehlordnungsstellenart sind jedoch außerdem noch die Konstanten k_1 und k_2 notwendig, die in Strenge nur durch die in Abschnitt 3 erwähnten Messungen erhalten werden.

In geeigneten Fällen, wie z. B. in Abschnitt 5, kann man jedoch bereits durch qualitative Diskussion mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen eines der vier Grenztypen I bis IV schließen. Dann ist die vollständige Auswertung sehr einfach, indem praktisch nur

zwei Arten von Fehlordnungsstellen auftreten, deren Konzentrationen für $y = 0$ (reines Salz) gleich sind, also gleich $\frac{1}{2} \Sigma x_i^0$. Ferner fällt in den Ausdrücken $(z_{A^{+}(z)}^0 + z_{\square(B^{-})}^0)$ und $(z_{\square(A^{+})}^0 + z_{B^{-(z)}}^0)$ jeweils der eine Summand weg, und es werden unmittelbar die z_i^0 -Größen der beiden anderen, allein maßgebenden Fehlordnungszustände erhalten. Die zugehörigen Wanderungsgeschwindigkeiten erhält man unmittelbar aus den Asymptotenneigungen (vgl. Abschnitt 5).

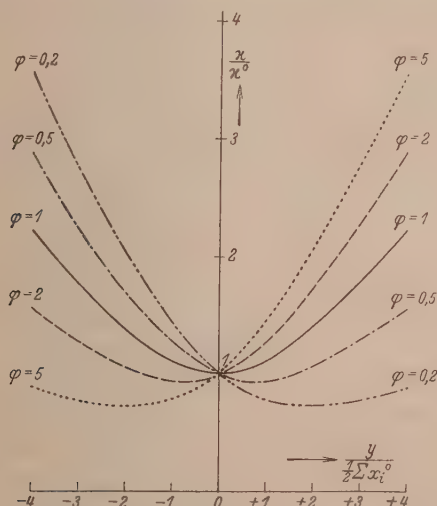


Fig. 3. Leitfähigkeitsisothermen anomaler Mischkristalle nach Gleichung (20).

Der Parameter φ bezeichnet das Verhältnis der Asymptotenneigungen für positives und negatives y gemäß der Definition:

$$\varphi = \frac{z_{A^{+}(z)}^0 + z_{\square(B^{-})}^0}{z_{\square(A^{+})}^0 + z_{B^{-(z)}}^0}.$$

Für den Ordinatenwert des Minimums ergibt sich folgende Formel, die wir einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. W. SCHOTTKY entnehmen:

$$\left(\frac{\kappa}{\kappa^0}\right)_{\min.} = \frac{2\sqrt{\varphi}}{1 + \varphi}.$$

Hiermit berechnen sich folgende Zahlenwerte:

$\varphi = 1.00$	1.50 oder 0.667	2.00 oder 0.50	2.50 oder 0.40	3.00 oder 0.333	4.00 oder 0.25	5.00 oder 0.20
$\left(\frac{\kappa}{\kappa^0}\right)_{\min.} = 1.00$	0.980	0.944	0.914	0.867	0.800	0.746

Die charakteristischen Leitfähigkeitseigenschaften für die Grenztypen I bis IV sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Fehlordnungs-Grenztypen eines Salzes A^+B^- und Leitfähigkeitseigenschaften.

Grenztypus	Überwiegende Fehlordnungszustände für das reine Salz ($y = 0$)	Art der Ionenleitung für das reine Salz	Anomale Mischkristalle mit Kationenüberschuß bzw. Anionen-Unterschuß		Anomale Mischkristalle mit Anionenüberschuß bzw. Kationen-Unterschuß	
			Überwiegender Fehlordnungszustand	Art der Ionenleitung im Asymptotengebiet der Hyperbel	Überwiegender Fehlordnungszustand	Art der Ionenleitung im Asymptotengebiet der Hyperbel
1	2	3	4	5	6	7
I	$x_{A^+(z)}^0 = x_{\square(A^+)}^0$	Kation	$A^+(z)$	Kation	$\square(A^+)$	Kation
II	$x_{B^-(z)}^0 = x_{\square(B^-)}^0$	Anion	$\square(B^-)$	Anion	$B^-(z)$	Anion
III	$x_{A^+(z)}^0 = x_{B^-(z)}^0$	gemischt	$A^+(z)$	Kation	$B^-(z)$	Anion
IV	$x_{\square(A^+)}^0 = x_{\square(B^-)}^0$	gemischt	$\square(B^-)$	Anion	$\square(A^+)$	Kation

Speziell zu Grenztypus I (Beispiel: $AgCl$, $AgBr$) ist zu erläutern, daß der Leitfähigkeitsanstieg im Asymptotengebiet für Kationenüberschuß praktisch durch den Leitfähigkeitsbeitrag von Kationen auf Zwischengitterplätzen bedingt ist, umgekehrt bei Kationenüberschuß durch den Leitfähigkeitsbeitrag von Kationenleerstellen, woraus sich unmittelbar die Eintragungen in Spalte 5 und 7 ergeben.

Je nach dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kationen auf Zwischengitterplätzen und von Kationenleerstellen liegt das Minimum der Hyperbel rechts oder links des Abszissennullpunktes (vgl. Fig. 3). Z. B. erfolgt bei größeren Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen auf Zwischengitterplätzen für Kationenunterschluß (z. B. $AgCl + PbCl_2$; vgl. Abschnitt 5) zunächst ein Absinken und erst später der Leitfähigkeitsanstieg mit Einmündung in die Asymptote. Wie aus Gleichung (7) und (8) abzulesen ist, bedeutet Erzeugung eines Kationenunterschusses im Gebiet $y \approx 0$, daß jeweils zur Hälfte Kationen von Zwischengitterplätzen abgebaut werden und zur Hälfte Kationenleerstellen neu hinzukommen [$dx_{A^+(z)} = -\frac{1}{2}d(-y)$ und $dx_{\square(A^+)} = +\frac{1}{2}d(-y)$], so daß also zunächst die Summe der Fehlordnungskonzentrationen konstant bleibt. Der Leitfähigkeitsabfall erfolgt aber wegen der geringeren Beweglichkeit der Kationenleerstellen. Erst bei größerem Kationenunterschluß (größeren Zusätzen von $PbCl_2$ zu $AgCl$) erfolgt dann der Leitfähigkeitsanstieg entsprechend dem Zuwachs an Kationenleerstellen, während die Zahl

der Kationen auf Zwischengitterplätzen bedeutungslos gegen Null geht. Für Grenztypus II gilt entsprechendes wie für I.

Grenztypus III (Kationen und Anionen auf Zwischengitterplätzen) ist für Salze der Formel A^+B^- aus sterischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Wir erläutern dennoch die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten zum Vergleich zu den anderen Grenztypen. Da sowohl Kationen wie Anionen fehlgeordnet sind, ist zu erwarten, daß sich beide Ionenarten an der Stromleitung beteiligen (gemischte Stromleitung). Bei Kationenüberschuß haben wir praktisch ausschließlich Kationen auf Zwischengitterplätzen, also Kationenleitung; bei Kationenunterschluß haben wir hingegen praktisch ausschließlich Anionen auf Zwischengitterplätzen, also Anionenleitung. Nur wenn das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen auf Zwischengitterplätzen ganz extrem liegen sollte, wäre auch in diesem Falle bereits für das reine Salz 100% Kationen- oder 100% Anionenleitung zu beobachten.

Umgekehrt ist das Verhalten vom Grenztypus IV (Leerstellen im Kation- und Anionenteilgitter). Auch hier ist für das reine Salz gemischte Leitung zu beobachten, sofern das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten für die beiden Leerstellenarten nicht allzu extrem ist. Bei Kationenüberschuß haben wir praktisch ausschließlich Anionenleerstellen, also auch Anionenleitung, und umgekehrt für Kationenunterschluß: Kationenleerstellen, Kationenleitung.

Aus Tabelle 2 ist also zu entnehmen, daß die Beobachtung der charakteristischen Effekte eine weitgehende Zuordnung eines Einzelfalles zu den vorliegenden Grenztypen ermöglichen dürfte.

Systematische Untersuchungen über die Leitfähigkeit anomaler Mischkristalle liegen bisher noch nicht vor. Frühere Einzelbeobachtungen, die allerdings teilweise anders gedeutet wurden, sind unter anderem von C. FRITSCH¹⁾, M. LE BLANC²⁾, R. KETZER³⁾, C. TUBANDT und H. REINHOLD⁴⁾ sowie Z. GYULAI⁵⁾ beschrieben worden.

5. Messungen an Silberhalogeniden.

a) Bisheriger Stand.

Wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt, liegen besonders übersichtliche Verhältnisse bei den Silberhalogeniden $AgCl$ und $AgBr$ vor.

¹⁾ C. FRITSCH, Wiedem. Ann. **60** (1897) 300. ²⁾ M. LE BLANC, Z. Elektrochem. **18** (1912) 549. ³⁾ R. KETZER, Z. Elektrochem. **26** (1920) 77. ⁴⁾ C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. Elektrochem. **29** (1923) 313. ⁵⁾ Z. GYULAI, Z. Physik **67** (1931) 812.

die im Steinsalzgitter kristallisieren und an denen praktisch 100 % Kationenleitung beobachtet wird und wo Grenztypus I vermutet wird.

Anomale Mischkristalle sind als solche in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Hingegen findet sich ein wichtiger Hinweis in einer Arbeit von C. TUBANDT und H. REINHOLD¹⁾. Dort wird gefunden, daß die Leitfähigkeit von festem $AgCl$ durch Zusatz von $PbCl_2$ bei 240° C um etwa eine Zehnerpotenz erhöht wird. TUBANDT und REINHOLD haben damals diesen Befund durch Kornverfeinerung gedeutet und die Annahme einer Mischkristallbildung abgelehnt. Dieser Effekt entspricht qualitativ durchaus den Voraussagen, die in Abschnitt 4 für Grenztypus I gemacht wurden. Zugleich haben TUBANDT und REINHOLD bei Überführungsversuchen 100 % Kationenleitung wie im reinen $AgCl$ gefunden.

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde im Anschluß an die Beobachtungen von TUBANDT und REINHOLD zunächst $AgCl$ mit systematisch abgestuften $PbCl_2$ -Zusätzen untersucht, ferner $AgCl$ mit $CdCl_2$ -Zusatz sowie $AgBr$ mit $PbBr_2$ -Zusatz. Messungen an $AgCl$ und $AgBr$ mit Ag_2S -Zusatz zeigten, daß eine Mischkristallbildung in wesentlichem Ausmaß nicht auftritt.

b) Versuchsmethodik.

Die ersten Leitfähigkeitsmessungen wurden an Preßkörpern aus Pulvermischungen und solchen aus erstarrten Schmelzen vorgenommen. Hieraus konnten zwar die Gesetzmäßigkeiten in groben Zügen abgelesen werden; die Genauigkeit befriedigte jedoch nicht.

Die Hauptmessungen wurden an erstarrten Schmelzen in einem U-Rohr aus Quarzglas ausgeführt, wie es bereits von K. ARNDT²⁾ für geschmolzene Salze und von C. TUBANDT und E. LORENZ³⁾ für erstarrte Schmelzen benutzt wurde. Als Elektroden dienten Spiralen aus Silberdraht (1 mm Durchmesser). Die Widerstandskapazität unserer Gefäße wurde mit $1/50$ norm. KCl -Lösung bei 25° C bestimmt und lag bei etwa 20 cm⁻¹.

Das U-Rohr wurde in einen Al -Block eingesetzt, um örtliche Temperaturdifferenzen nach Möglichkeit auszugleichen und wurde in einem elektrischen Röhrenofen erhitzt. Zwecks Füllung konnte der Al -Block mit U-Rohr bis an das obere Ende verschoben werden. Durch Unterteilung der Heizwicklung des Ofens konnte man die unteren Teile der Schmelze jeweils früher erstarren lassen als die oberen Teile (Vermeidung von Lunkerbildung). Umgekehrt wurde langsam von oben nach unten aufgeschmolzen, um eine mechanische Zersprengung des Rohres zu vermeiden.

¹⁾ C. TUBANDT und H. REINHOLD, loc. cit. ²⁾ K. ARNDT, Z. Elektrochem. 12 (1906) 237. ³⁾ C. TUBANDT und E. LORENZ, Z. physik. Chem. 87 (1914) 513.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Platin-Platinrhodium-Thermoelementen in Kompensationsschaltung.

Die Widerstandsmessung erfolgte in WHEATSTONE-Schaltung mit Wechselstrom [Röhrensender nach J. LANGE¹⁾] als Stromquelle; Röhrenverstärker im Nullzweig²⁾.

Die Silberhalogenide wurden durch Fällung einer Lösung von Silbernitrat mit Halogenwasserstoffsäure hergestellt und bei 165° C getrocknet. Bleichlorid wurde durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt. Bleibromid wurde aus Bleioxyd und Bromwasserstoffsäure hergestellt und im Exsiccator getrocknet. Cadmiumchlorid wurde aus $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen im $\text{HCl} - \text{Cl}_2$ -Gasstrom gewonnen.

Zunächst wurden Messungen mit reinen Silberhalogeniden gemacht und bei 350° und 300° C Übereinstimmung auf einige Prozente nach wiederholtem Aufschmelzen und Erstarren gefunden. Bei tieferen Temperaturen und entsprechend höheren Widerständen sind die Fehler größer, doch sind auch hier die Effekte durch Zusätze ganz wesentlich größer.

Zwecks Zusatz der Fremdsalze (PbCl_2 usw.) wurde der U-Rohrinhalt aufgeschmolzen, das Fremdsalz eingeworfen und mit einem Rührer aus Ag-Draht (1 mm Durchmesser, doppelt verdreht) kräftig durchgerührt. Auch hier wurde bei wiederholter Aufschmelzung und wiederholtem Durchrühren eine genügende Übereinstimmung der Widerstandswerte erhalten.

c) Meßergebnisse und ihre allgemeine Deutung.

Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den Tabellen 3, 4 und 5; eingeklammerte Werte liegen vermutlich außerhalb des Bereiches der homogenen Mischkristallreihe, wie die spätere Diskussion zeigt. Für einzelne Temperaturen geben wir zugleich die Fig. 4 bis 7.

Man sieht, daß gerade bei tieferen Temperaturen kleinste Zusätze große Leitfähigkeitsänderungen bedingen. Diese Effekte sind durchaus charakteristisch für anomale Mischkristalle, während wesentliche Leitfähigkeitsänderungen in normalen Mischkristallreihen im allgemeinen erst bei größeren Zusätzen beobachtet werden (z. B. $\text{AgCl} + \text{NaCl}$, $\text{NaCl} + \text{KCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{SnCl}_2$)²⁾.

Aus den Figuren erkennt man ferner, daß die Meßpunkte für AgCl bei 350° C und für AgBr bei 350° und 300° C tatsächlich einen hyperbelartigen Verlauf ergeben, wie in Abschnitt 4 theoretisch entwickelt. Die Meßpunkte bei den tieferen Temperaturen liegen praktisch auf Geraden (= Hyperbelasymptoten). PbCl_2 - und CdCl_2 -Zusätze

¹⁾ J. LANGE, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 193. ²⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei: C. TUBANDT, loc. cit., S. 452ff.

Tabelle 3. Spezifische Leitfähigkeit κ ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) von $\text{AgCl} - \text{PbCl}_2$ -Mischkristallen.

Temp. °C	PbCl_2 -Gehalt in Molprozenten						
	0	0'1	0'2	0'4	0'6	0'8	1'0
350	$756 \cdot 10^{-3}$	$713 \cdot 10^{-3}$	$909 \cdot 10^{-3}$	$1'29 \cdot 10^{-2}$	$1'83 \cdot 10^{-2}$	$(2'42 \cdot 10^{-2})$	$(2'96 \cdot 10^{-2})$
300	$187 \cdot 10^{-3}$	$2'32 \cdot 10^{-3}$	$3'85 \cdot 10^{-3}$	$6'26 \cdot 10^{-3}$	$9'48 \cdot 10^{-3}$	$1'26 \cdot 10^{-2}$	$(1'34 \cdot 10^{-2})$
250	$3'93 \cdot 10^{-4}$	$1'07 \cdot 10^{-3}$	$1'94 \cdot 10^{-3}$	$(3'09 \cdot 10^{-3})$	$(4'08 \cdot 10^{-3})$	—	—
210	$9'29 \cdot 10^{-5}$	$5'20 \cdot 10^{-4}$	$(6'56 \cdot 10^{-4})$	$(6'06 \cdot 10^{-4})$	—	—	—
350	$774 \cdot 10^{-3}$	$6'92 \cdot 10^{-3}$	$8'20 \cdot 10^{-3}$	$1'20 \cdot 10^{-2}$	—	$(2'01 \cdot 10^{-2})$	—
300	$187 \cdot 10^{-3}$	$2'07 \cdot 10^{-3}$	$3'25 \cdot 10^{-3}$	$5'92 \cdot 10^{-3}$	—	$1'01 \cdot 10^{-2}$	—

} Präpa-
rat I(3'44 · 10⁻²)
(1'36 · 10⁻²)} Präpa-
rat II(2'96 · 10⁻²)
(1'34 · 10⁻²)Tabelle 4. Spezifische Leitfähigkeit κ ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) von $\text{AgCl} - \text{CdCl}_2$ -Mischkristallen.

Temp. °C	CdCl_2 -Gehalt in Molprozenten						
	0'0	0'1	0'2	0'4	0'8	1'5	5
350	$757 \cdot 10^{-3}$	$742 \cdot 10^{-3}$	$8'86 \cdot 10^{-3}$	$1'29 \cdot 10^{-2}$	$2'20 \cdot 10^{-2}$	$3'91 \cdot 10^{-2}$	$1'30 \cdot 10^{-1}$
300	$1'80 \cdot 10^{-3}$	$2'94 \cdot 10^{-3}$	$3'65 \cdot 10^{-3}$	$6'84 \cdot 10^{-3}$	$1'28 \cdot 10^{-2}$	$2'36 \cdot 10^{-2}$	$8'10 \cdot 10^{-2}$
250	$3'70 \cdot 10^{-4}$	$1'03 \cdot 10^{-3}$	$1'92 \cdot 10^{-3}$	$3'70 \cdot 10^{-3}$	$7'31 \cdot 10^{-3}$	$1'37 \cdot 10^{-2}$	$4'71 \cdot 10^{-2}$
210	$8'63 \cdot 10^{-5}$	$5'74 \cdot 10^{-4}$	$1'12 \cdot 10^{-3}$	$2'16 \cdot 10^{-3}$	$4'29 \cdot 10^{-3}$	$8'11 \cdot 10^{-3}$	$1'35 \cdot 10^{-2}$
							$2'82 \cdot 10^{-2}$
							$5'19 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5. Spezifische Leitfähigkeit κ ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) von $\text{AgBr} - \text{PbBr}_2$ -Mischkristallen.

Temp. °C	PbBr_2 -Gehalt in Molprozenten						
	0	0'1	0'2	0'3	0'5	0'8	1'2
350	$9'36 \cdot 10^{-2}$	$9'07 \cdot 10^{-2}$	$9'42 \cdot 10^{-2}$	$9'45 \cdot 10^{-2}$	$9'57 \cdot 10^{-2}$	$1'00 \cdot 10^{-1}$	$(1'42 \cdot 10^{-1})$
300	$2'01 \cdot 10^{-2}$	$1'86 \cdot 10^{-2}$	$1'93 \cdot 10^{-2}$	$2'04 \cdot 10^{-2}$	$2'29 \cdot 10^{-2}$	$2'79 \cdot 10^{-2}$	$3'58 \cdot 10^{-2}$
250	$4'13 \cdot 10^{-3}$	$3'49 \cdot 10^{-3}$	$4'41 \cdot 10^{-3}$	$5'32 \cdot 10^{-3}$	$7'50 \cdot 10^{-3}$	$1'09 \cdot 10^{-2}$	$1'55 \cdot 10^{-2}$
210	$1'01 \cdot 10^{-3}$	$1'07 \cdot 10^{-3}$	$1'78 \cdot 10^{-3}$	$2'38 \cdot 10^{-3}$	$3'68 \cdot 10^{-3}$	$5'69 \cdot 10^{-3}$	$8'41 \cdot 10^{-3}$
							$1'50 \cdot 10^{-2}$
							$2'11 \cdot 10^{-2}$
							$(1'73 \cdot 10^{-1})$
							$(2'54 \cdot 10^{-1})$
							$(1'03 \cdot 10^{-1})$
							$(3'81 \cdot 10^{-2})$
							$(5'16 \cdot 10^{-2})$
							$(1'01 \cdot 10^{-2})$

5'4

3'4

2'4

1'2

5'4

Bei den Messungen unmittelbar beobachtet wird der Leitwert des Gesamtsystems (Silberhalogenid-Mischkristall + heterogen ausgeschiedene Phase). Folgende Punkte sind wichtig:

a) Wenn die zweite Phase selbst eine verhältnismäßig große Leitfähigkeit aufweist (z. B. Schmelze oder Ag_2S -Phase) und wenn die Abscheidung vorzugsweise in Nadeln oder Lamellen parallel zur Stromlinienrichtung erfolgt, dann ist ein erheblicher Anstieg des Leitwertes des Gesamtsystems zu erwarten¹⁾, während Abscheidung in Schichten senkrecht zur Stromlinienrichtung ohne wesentlichen Einfluß ist.

b) Wenn die zweite Phase selbst eine verhältnismäßig kleine Leitfähigkeit aufweist (z. B. feste $PbCl_2$ -Phase) und wenn die Ausscheidung vorzugsweise in

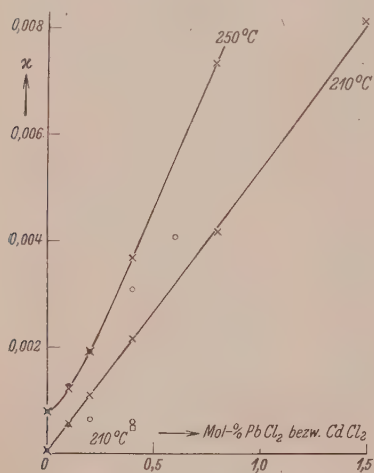


Fig. 6. Leitfähigkeitsisothermen für $AgCl + PbCl_2$ und $AgCl + CdCl_2$ bei 250° und 210° C (Bezeichnungen wie in Fig. 5).

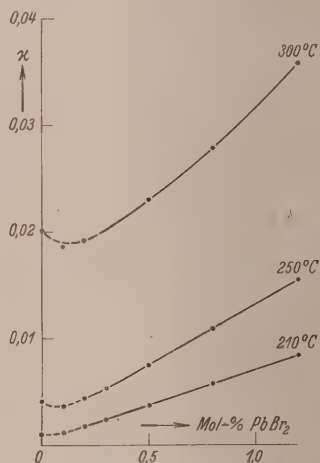


Fig. 7. Leitfähigkeitsisothermen für $AgBr + PbBr_2$ bei 300° und 350° C (Bereich des homogenen Mischkristalls).

Schichten senkrecht zur Stromlinienrichtung erfolgt, dann tritt ein erheblicher Abfall des Leitwertes des Gesamtsystems ein. Abscheidung in Nadeln oder Lamellen parallel zur Stromlinienrichtung ist hingegen ohne wesentlichen Einfluß.

Im einzelnen haben sich folgende Beobachtungen ergeben. Im System $AgCl + PbCl_2$ liegt nach Angaben von TREIS²⁾ und von C. TUBANDT und S. EGGERT³⁾ die eutektische Temperatur bei 310° bzw. 314° C. Unterhalb dieser Temperatur (300°, 250° und 210° C) beobachten wir bei größeren Zusätzen, daß die Leitwerte zeitlich nicht konstant sind, sondern langsam mit wachsender Versuchszeit ab-

¹⁾ Über den Einfluß von geringen Mengen einer flüssigen Phase vgl. u. a. G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 21. M. LE BLANC und E. MÖBIUS, Z. Elektrochem. **40** (1934) 44. ²⁾ TREIS, Diss. Universität Berlin 1914.

³⁾ C. TUBANDT und S. EGGERT, Z. anorg. allg. Chem. **110** (1920) 196.

fallen. Wir deuten diesen Befund durch eine langsame Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes der Silberhalogenid-Mischkristalle mit fester $PbCl_2$ -Phase.

Die Werte für die heterogenen Systeme wurden nach etwa 12 Stunden abgelesen. Durch systematische Beobachtungsreihen von genügender Zeitdauer müßte es möglich sein, eindeutige Gleichgewichtszustände zu erreichen und hieraus die Löslichkeitsgrenze zu berechnen.

Oberhalb der eutektischen Temperatur ist ferner mit dem Auftreten einer flüssigen Phase zu rechnen. Unsere Messungen bei 300°C liegen noch darunter und lassen erkennen, daß die Grenze des homogenen Mischkristallbereiches oberhalb von 0·8 Molproz. $PbCl_2$ liegt. Bei linearer Interpolation zwischen eutektischer Temperatur und dem Schmelzpunkt des reinen Silberchlorids ergibt sich für 350°C die Grenze des homogenen Mischkristalls zu mindestens 0·6 Molproz.; die tatsächliche Grenze dürfte noch höher liegen.

Für das System $AgCl + CdCl_2$ muß das Zustandsdiagramm im einzelnen noch ermittelt werden. Aus Versuchen von Herrn P. HANTELMAUN ergibt sich, daß die flüssige Phase unterhalb 435° verschwindet. Offensichtlich liegt die Löslichkeitsgrenze für $CdCl_2$ in $AgCl$ wesentlich höher als für $PbCl_2$, was auch auf Grund des besser passenden Ionenradius zu erwarten ist (Ag^+ : 1·13; Pb^{2+} : 1·32; Cd^{2+} : 1·03 Å).

Das Zustandsdiagramm des Systems $AgBr + PbBr_2$ wurde von C. TUBANDT und S. EGGERT¹⁾ angegeben. Es wurde eine inkongruent schmelzende Verbindung $AgBr \cdot 2 PbBr_2$ gefunden. Die eutektische Temperatur für das Gleichgewicht Schmelze + $AgBr$ -Kristall + Verbindung wurde zu 276°C ermittelt. Bei höheren Zusatzkonzentrationen ist für 250° und 210°C das Auftreten der festen Verbindungsphase zu erwarten. Eigenartig ist der Verlauf unserer Meßpunkte für 210°C . Bei dem letzten Meßpunkt (5·4 Molproz.) ist der Homogenitätsbereich sicher überschritten worden. Die Leitfähigkeit des Systems entspricht der Leitfähigkeit eines Mischkristalls von etwa 1·6 Molproz. $PbBr_2$ im Homogenitätsbereich. Die von uns gemessenen Leitfähigkeiten für 2·4 und 3·4 Molproz. $PbBr_2$ liegen wesentlich darüber und sehr genau auf der Asymptotengeraden. Wir können diesen Befund durch zwei Annahmen deuten:

a) Die Löslichkeitsgrenze liegt bei 1·6% $PbBr_2$ (oder darunter); infolge geringer Keimbildungsgeschwindigkeit der zweiten Phase beobachten wir jedoch für 2·4% und 3·4% $PbBr_2$ den homogenen Mischkristall als metastabiles Gebilde (etwa 1 Stunde Einstelldauer).

b) Die Löslichkeitsgrenze liegt oberhalb 3·4% $PbBr_2$; der geringe Leitwert bei 5% Zusatz ist durch die Abscheidung der sehr schlecht leitenden zweiten Phase in Schichten senkrecht zur Stromlinienrichtung bedingt.

Die Klärung dieser Fragen wurde zunächst nicht weiter verfolgt.

Oberhalb der eutektischen Temperatur ist für größere $PbBr_2$ -Zusätze mit dem Auftreten einer Schmelze zu rechnen. Wir schätzen die Löslichkeitsgrenze bei der eutektischen Temperatur von 276°C zu mindestens 2% $PbBr_2$. Bei linearer Interpolation bis zum Schmelzpunkt des reinen $AgBr$ folgen für 300° und 350°C Gehalte von 1·7 und 1·0% $PbBr_2$ als Mindestgrenze des Homogenitätsbereiches.

¹⁾ C. TUBANDT und S. EGGERT, loc. cit.

Weitere orientierende Messungen wurden an Preßkörpern aus erstarrten Schmelzen von $AgCl + Ag_2S$ und $AgBr + Ag_2S$ ausgeführt. Für $AgCl + Ag_2S$ fanden wir einen quasi exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit mit der Ag_2S -Menge (0.1 bis 0.3%), was auf Beteiligung der ausgezeichnet leitenden Ag_2S -Phase als heterogenem Bestandteil hindeutet (Elektronenleitung). Der direkte Nachweis von Elektronenleitung durch Überführungsmessungen ist allerdings im zusammengesetzten System ebensowenig wie für die reine Ag_2S -Phase möglich¹⁾. Messungen am System $AgBr + Ag_2S$ ergaben keine wesentlichen Änderungen der Leitfähigkeit durch Zusätze von 0.1 bis 1%. Wir nehmen an, daß auch hier eine Mischkristallbildung praktisch nicht auftritt und daß die Mitleitung durch die heterogen ausgeschiedene Ag_2S -Phase wegen ungünstiger geometrischer Verteilung und wegen der relativ guten Leitfähigkeit des $AgBr$ selbst nicht in Erscheinung tritt.

d) Berechnung von Konzentrationen und Beweglichkeiten der maßgebenden Fehlordnungsstellen.

Die experimentell erhaltenen Leitfähigkeitsisothermen für 350° C zeigen ein schwach angedeutetes Minimum, abseits vom Nullpunkt der Abszissenachse. Der Vergleich mit den theoretisch berechneten Kurven in Fig. 3 zeigt, daß für $AgCl$ und $AgBr$ bei 350° C der Parameter φ vielleicht zwischen 1 und 2 liegen dürfte. Eine weitergehende Auswertung der vorliegenden Messungen ist leider nicht möglich, da die Genauigkeit hierzu nicht ausreicht. Auch eine Anwendung der Gleichungen (26b) und (26c) ergibt nur qualitativ, daß φ von der Größenordnung Eins ist. Wegen des Fehlens einer Anionenleitung bedeutet dies weiter:

Sowohl in $AgCl$ wie in $AgBr$ ohne Zusatz beteiligen sich Kationen auf Zwischengitterplätzen und Kationenleerstellen größenordnungsmäßig zu gleichen Teilen an der Stromleitung, und zwar wahrscheinlich die Kationen auf Zwischengitterplätzen in etwas höherem Ausmaß. Damit ist zunächst der unmittelbare Nachweis der Existenz von Kationen auf Zwischengitterplätzen in größeren Mengen erbracht. Die Annahme von Anionen auf Zwischengitterplätzen entfällt wegen der Größe der Anionen (Ionenradius für Cl^- : 1.81, Br^- : 1.96 gegen Ag^+ : 1.13 Å). Die Annahme von Anionenleerstellen ohne Beitrag zur Leitfähigkeit ist zwar nicht zwangsläufig auszuschließen, aber unter Berücksichtigung des Gesamtverhaltens außerordentlich unwahrscheinlich. Speziell für $AgBr$ bei 410° C konnte überdies die Anwesenheit von Anionenleerstellen in wesentlichen Konzentrationen bereits durch eine frühere Arbeit von C. WAGNER und J. BEYER²⁾

¹⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 42; **23** (1933) 469. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 22. ²⁾ C. WAGNER und J. BEYER, loc. cit.

ausgeschlossen werden. Damit dürfen wir wohl für $AgCl$ und $AgBr$ das Vorliegen von Grenztypus I für gesichert halten.

Die verhältnismäßig große Wanderungsgeschwindigkeit der Silberionen auf Zwischengitterplätzen ist besonders bemerkenswert. Modellmäßig wird diese durch das Bild in Fig. 1 (rechts unten) verständlich, während der einfache Sprung eines Ag^+ -Ions von einem Zwischengitterplatz zum nächsten (vgl. Fig. 1, links oben) infolge der großen Abstoßungsenergie in der Zwischenlage zwischen je zwei Zwischengitterplätzen eine erhebliche Schwellenenergie haben, also auch weniger häufig sein dürfte.

Wir berechnen sodann die Wanderungsgeschwindigkeiten der Silberionenleerstellen zahlenmäßig. Bei genügend hohem Zusatz an $PbCl_2$ usw. ist die Zahl der Ag^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen praktisch zu vernachlässigen; die Leitfähigkeit wird praktisch ausschließlich durch die Silberionenleerstellen bestimmt, deren Konzentration praktisch gleich der Zusatzkonzentration $|y|$ ist. Aus der allgemeinen Gleichung (19) folgt:

$$\kappa = x_{\square(Ag^+)} \cdot c \cdot F \cdot u_{\square(Ag^+)} = |y| \cdot c \cdot F \cdot u_{\square(Ag^+)} \quad (-y \gg \sum x_i^0). \quad (29)$$

Umformung ergibt:

$$u_{\square(Ag^+)} = \frac{\kappa}{|y|} \cdot \frac{1}{c \cdot F} = \frac{|\kappa'(y < 0)|}{c \cdot F} \quad (-y \gg \sum x_i^0). \quad (30)$$

Die so berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 6 eingetragen.

Die Fehlordnungskonzentrationen in $AgCl$ und $AgBr$ ohne Zusatz lassen sich zwar nicht genau berechnen, aber wenigstens größenordnungsmäßig angeben.

Gleichung (19) ergibt für $y=0$:

$$\kappa^0 = x_{Ag^+(z)}^0 \cdot c \cdot F \cdot u_{Ag^+(z)} + x_{\square(Ag^+)}^0 \cdot c \cdot F \cdot u_{\square(Ag^+)}. \quad (31)$$

Da für Grenztypus I $x_{Ag^+(z)}^0 = x_{\square(Ag^+)}^0$ ist, gilt weiter:

$$x_{Ag^+(z)}^0 = x_{\square(Ag^+)}^0 = \frac{\kappa^0}{c \cdot F \cdot (u_{Ag^+(z)} + u_{\square(Ag^+)}).} \quad (32)$$

Mit dieser Gleichung und mit der Näherungsannahme $u_{Ag^+(z)} = u_{\square(Ag^+)}$ entsprechend $\varphi = 1$ (vgl. oben) sind die Zahlenwerte in Tabelle 6 berechnet worden. Unter der Annahme $u_{Ag^+(z)} = 2 \cdot u_{\square(Ag^+)}$ entsprechend $\varphi = 2$ würden die Zahlenwerte jeweils um 33 % kleiner ausfallen.

In Gleichung (29) und (30) ist die Voraussetzung aus Abschnitt 2 enthalten, daß eine bevorzugte räumliche Nachbarschaft von zwei-

Tabelle 6. Konzentrationen und Beweglichkeiten der Fehlordnungsstellen in den Silberhalogeniden¹⁾.

Salz	° C	\bar{x}^0 Mittelwert	$\bar{x}' (y < 0)$	$u_{\square(Ag^+)}$	$\bar{x}_{\square(Ag^+)}^0 = \bar{x}_{\square(Ag^+)}^0$
1	2	3	4	5	6
<i>AgCl</i> . . .	350	$7.57 \cdot 10^{-3}$	— 2.5	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
<i>AgCl</i> . . .	300	$1.84 \cdot 10^{-3}$	— 1.6	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$
<i>AgCl</i> . . .	250	$3.82 \cdot 10^{-4}$	— 0.87	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
<i>AgCl</i> . . .	210	$8.96 \cdot 10^{-5}$	— 0.55	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$8.1 \cdot 10^{-5}$
<i>AgBr</i> . . .	300	$2.01 \cdot 10^{-2}$	—	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
<i>AgBr</i> . . .	250	$4.13 \cdot 10^{-3}$	— 1.1	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
<i>AgBr</i> . . .	210	$1.01 \cdot 10^{-3}$	— 0.67	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$

wertigen Kationen und Ag^+ -Leerstellen nicht wesentlich auftritt. Die Gültigkeit dieser Voraussetzung ist an Hand unserer Messungen zu prüfen. Mit $\square(Ag^+)$ bezeichnen wir wie früher Ag^+ -Leerstellen ohne benachbarte Pb^{2+} -Ionen. Ferner bezeichnen wir mit $Pb^{2+}(g)$ die Konzentration der Pb^{2+} -Ionen auf normalen Kationengitterplätzen ohne Nachbarschaft einer Ag^+ -Leerstelle und mit $x_{Pb^{2+}(g)}$ deren Gitterkonzentration. Assoziierte (d. h. räumlich benachbarte) Fehlordnungsstellen $\{Pb^{2+}(g) + \square(Ag^+)\}$ bezeichnen wir durch das Symbol a (Konzentration x_a).

Wir beschränken uns ausdrücklich auf das Gebiet größerer $PbCl_2$ -Zusätze, wo die Konzentration $x_{Ag^+(z)}$ praktisch zu vernachlässigen ist. An Stelle der Gleichung $x_{\square(Ag^+)} = |y|$ (vgl. Tabelle 1, Grenztypus I, Spalte 4) tritt dann die Gleichung:

$$x_{\square(Ag^+)} + x_a = x_{Pb^{2+}(g)} + x_a = |y|. \quad (33)$$

Aus der Reaktionsgleichung



folgt die Massenwirkungsformel:

$$\frac{x_{\square(Ag^+)} \cdot x_{Pb^{2+}(g)}}{x_a} = K_a. \quad (35)$$

Für hohe Assoziation folgt sodann:

$$x_{\square(Ag^+)} = x_{Pb^{2+}(g)} = \sqrt{K_a \cdot |y|} \quad (x_a \gg x_{\square(Ag^+)}). \quad (36)$$

¹⁾ Aus den Messungen für $AgBr + PbBr_2$ für 300° und 350° C ist die Lage der Asymptotengeraden nicht ohne weiteres abzulesen. Für 300° C ist eine rechnerische Auswertung möglich. Unter der Annahme $\bar{x}_{Ag^+}^0 = \bar{x}_{\square(Ag^+)}^0$ bestimmt man die charakteristischen Konstanten aus den beiden Meßpunkten für $|y| = 0$ und $|y| = 0.012$, wie in Tabelle 6 angegeben.

Da die assoziierten Fehlordnungsstellen ohne Überschußladung gegenüber dem normalen Kristall sind, können sie zur elektrischen Leitfähigkeit keinen Beitrag liefern. Die elektrische Leitfähigkeit ist ausschließlich proportional $x_{\square(Ag^+)}$ zu setzen und somit für hohe Assoziation nach Gleichung (36) proportional der Quadratwurzel aus der Zusatzkonzentration $|y|$.

Speziell die Messungen an $AgCl + CdCl_2$ bei $210^\circ C$ ergeben innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches von 0.1 bis 1.5%¹⁾ weitgehende Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Zusatzkonzentration (vgl. Fig. 6). Damit entfällt aber die Annahme hoher Assoziation in diesem Gebiet. Überschlagsmäßig ergibt sich, daß auch bei 1.5% Zusatz die Assoziation nicht mehr als 10% ($a < 0.1 \cdot |y|$) ausmachen kann (bei geringen Zusatzkonzentrationen entsprechend weniger).

Da die Vereinigung von Ag^+ -Leerstellen (negative Raumladung) und $Pb^{2+}(g)$ -Ionen (positive Raumladung) zu assoziierten Fehlordnungsstellen als exothermer Vorgang anzusprechen ist, wird die Assoziation bei höheren Temperaturen noch weniger ins Gewicht fallen. Erst bei tieferen Temperaturen müssen die assoziierten Fehlordnungsstellen effektiv in Erscheinung treten.

Die Verhältnisse im System $AgBr + PbBr_2$ liegen ähnlich. Infolge der höheren Fehlordnungskonzentrationen im reinen $AgBr$ wird die Vernachlässigung der Ag^+ -Ionen auf Zwischengitterplätzen erst für Zusätze über 0.8% möglich. Zwischen 0.8 und 3.4% ist der Leitfähigkeitsanstieg jedoch ebenfalls so weitgehend proportional der Zusatzkonzentration, daß auch bei 3.4% Zusatz mit keiner höheren Assoziation als 20% zu rechnen ist.

e) Temperaturfunktionen und Energiegrößen.

In Fig. 8 sind die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion I, gegeben durch das Produkt der Konzentration $x_{Ag^+(z)}^0 \cdot x_{\square(Ag^+)}^0$ ²⁾, als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen, ferner in Fig. 9 die Logarithmen der Wanderungsgeschwindigkeiten $u_{\square(Ag^+)}$. Die Meßpunkte liegen angenähert auf Geraden. Die Neigung ergibt in bekannter Weise die Fehlordnungsenergie (= zuzuführende Wärmemenge zur Schaffung von 1 Mol $Ag^+(z)$)

¹⁾ Höhere Konzentrationsbereiche mögen außer Betracht bleiben, da dort die Annahme unabhängiger Existenz und Beweglichkeit der einzelnen Störstellen aus rein räumlichen Gründen nicht mehr sinnvoll ist. ²⁾ Nach Gleichung (1)

und (2): $x_{Ag^+(z)} \cdot x_{\square(Ag^+)} = K \cdot k_1$.

+ 1 Mol \square (Ag^+) aus dem ungestörten Gitter) und ferner die Schwellenenergie (Aktivierungsenergie für die Wanderung von Kationenleerstellen). Die Zahlenwerte in Tabelle 7 dürften allerdings noch mit ziemlich großen Fehlern behaftet sein, und zwar sowohl durch die Näherungsannahme $u_{\text{Ag}^+(z)} = u_{\square(\text{Ag}^+)}$ (d. h. $\varphi = 1$) als auch durch die Streuung der einzelnen Punkte in Fig. 8 und 9.

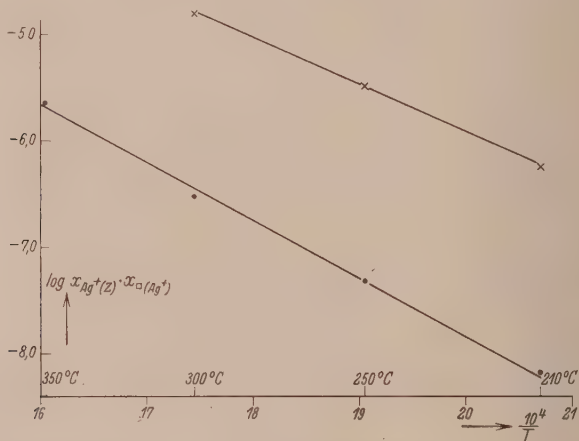


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Fehlordnungskonzentration für AgCl (●) und AgBr (×).

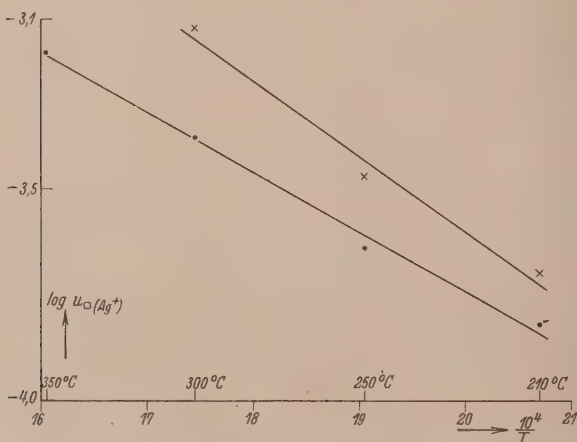


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Leerstellenbeweglichkeit für AgCl (●) und AgBr (×).

Tabelle 7.

Fehlorderungsenergie und Schwellenenergie der Silberhalogenide.

	<i>AgCl</i>	<i>AgBr</i>
Fehlorderungsenergie . . .	25 000 cal	20 200 cal
Schwellenenergie	6 500 „	8 200 „
Ablösearbeit	19 000 „	18 300 „
Interpolationsformel für $\log x_{Ag^+}^0(z) = \log x_{\square(Ag^+)}^0$	$\log x_{Ag^+}^0(z) = -\frac{25000}{2 \cdot 4 \cdot 57 T} + 1 \cdot 56$	$\log x_{Ag^+}^0(z) = -\frac{20200}{2 \cdot 4 \cdot 57 T} + 1 \cdot 46$
Interpolationsformel für $\log u_{\square(Ag^+)}$	$\log u_{\square(Ag^+)} = -\frac{6500}{4 \cdot 57 T} - 0 \cdot 91$	$\log u_{\square(Ag^+)} = -\frac{8200}{4 \cdot 57 T} - 0 \cdot 02$

Die sogenannte Ablösearbeit (berechnet zu $RT^2 \cdot d \ln z/dT$), die man bisher aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit berechnete, ist keine einfache Größe. Falls die Schwellenenergie für Kationen auf Zwischengitterplätzen und Kationenleerstellen als gleich angenommen wird, gilt vielmehr¹⁾:

$$\text{Ablösearbeit} = \frac{1}{2} \text{Fehlorderungsenergie} + \text{Schwellenenergie.} \quad (42)$$

Werden die Interpolationsformeln aus Tabelle 7 auch zur Extrapolation bis $T \rightarrow \infty$ benutzt, dann werden für $x_{Ag^+}^0(z)$ und $u_{\square(Ag^+)}^0$ ebenso wie für z^0 physikalisch sinnlos große Werte erhalten. Insbesondere kann die Fehlordnungskonzentration $x_{Ag^+}^0(z)$, gemessen als „Gitterkonzentration“ höchstens von der Größenordnung Eins werden (vgl. den Realfall $\alpha\text{-AgJ}$ nach L. W. STROCK, loc. cit.). Nach W. JOST²⁾ ist diese Anomalie darauf zurückzuführen, daß die Temperaturkoeffizienten von Fehlorderungsstellenkonzentration und Beweglichkeit nicht nur durch elementare temperaturunabhängige Energiegrößen bestimmt werden, sondern zu einem wesentlichen Teil auch durch die thermische Ausdehnung des gesamten Kristallgitters.

Wir besprechen nachfolgend noch die besonderen Gesetzmäßigkeiten der Temperaturabhängigkeit von Mischkristallen gegebener Zusammensetzung (vgl. Fig. 10).

Wenn die Temperatur relativ hoch ist, dann ist die Fehlordnung des reinen Salzes groß gegenüber dem Zusatz ($\Sigma x_i^0 \gg y$), so daß praktisch die Leitfähigkeit des reinen Salzes gemessen wird. Der Temperaturkoeffizient ist also bestimmt durch die Summe der Tem-

¹⁾ C. WAGNER, Z. Elektrochem. **39** (1933) 544. Diskussionsbemerkung.

²⁾ W. JOST, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 129. Vgl. ferner: W. JOST und G. NEHLEP, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 1; **34** (1936) 348.

peraturkoeffizienten von Konzentrationen und Beweglichkeiten der maßgebenden Fehlordnungsstellen. Wir erhalten in bekannter Weise eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit von dem reziproken Wert der Temperatur.

Bei tieferen Temperaturen nimmt jedoch die Fehlordnung des reinen Salzes rasch ab und schließlich wird ein Gebiet erreicht, wo die Fehlordnungskonzentrationen praktisch allein durch die erwähnten Verunreinigungen bestimmt sind. Auch in diesem Gebiet

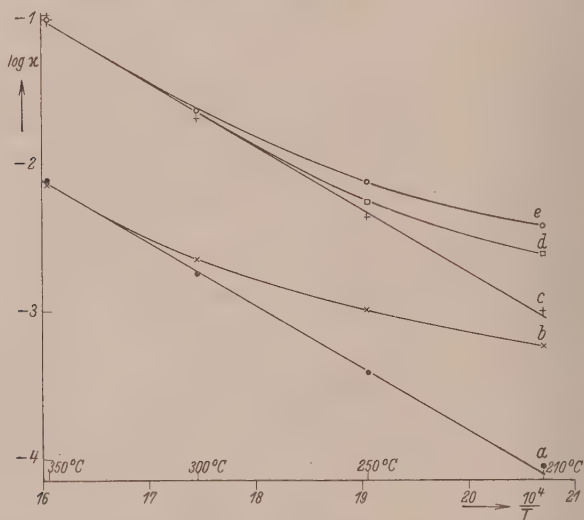


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von reinen Silberhalogeniden und von anomalen Mischkristallen.

a) AgCl (rein): ●; b) $\text{AgCl} + 0.1\% \text{ CdCl}_2$: ×; c) AgBr (rein): +; d) $\text{AgBr} + 0.3\% \text{ PbBr}_2$: □; e) $\text{AgBr} + 0.5\% \text{ PbBr}_2$: ○.

muß sich eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit von dem reziproken Wert der Temperatur zeigen, jedoch mit geringerer Neigung der Geraden, da die Konzentration der Fehlordnungsstellen konstant ist und nur der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit bestimmend ist.

Hierbei wird angenommen, daß eine heterogene Ausscheidung der Verunreinigungen zunächst nicht erfolgt. Gegebenenfalls sind durch heterogene Gleichgewichte neue Komplikationen mit großen Verzögerungserscheinungen zu erwarten.

Kurven gleichen Typus wie in Fig. 10 hat W. LEHFELDT¹⁾ für KCl mit Zusätzen von $PbCl_2$ und anderen Stoffen erhalten.

Ferner zeigen auch Alkalihalogenide ohne absichtlichen Zusatz gleichen Kurventypus²⁾. In dem unteren Temperaturgebiet ist die Größe der Leitfähigkeit keine eigentliche Stoffeigenschaft mehr, sondern wechselt von Probe zu Probe und kann auch von der thermischen Vorbehandlung abhängen³⁾.

A. SMEKAL⁴⁾ hat geschlossen, daß in dem unteren Temperaturgebiet „Lockerstellen“ an inneren Kristalloberflächen oder dergleichen (bedingt durch Fehler beim Wachstum des Kristalls) maßgebend sind.

Man kann ferner annehmen⁵⁾, daß nur bei höheren Temperaturen die Einstellung des maßgebenden Fehlordnungsgleichgewichtes IV (vgl. Abschnitt 6b) genügend rasch erfolgt, während bei tieferen Temperaturen ein eingefrorener Zustand mit praktisch konstanter Fehlordnungsstellenzahl vorliegt.

Im Anschluß an die Ergebnisse unserer Arbeit möchten wir vermuten, daß die Leitfähigkeit in dem unteren Temperaturgebiet auch zum großen Teil bestimmt sein kann durch bisher nicht erkannte Verunreinigungen, die anomale Mischkristalle bilden können. Die Abtrennung der einzelnen Effekte kann erst auf Grund weiterer Versuche erfolgen.

6. Bemerkungen zum Verhalten der Kupferhalogenide.

Die Tieftemperaturmodifikationen der Kupferhalogenide $CuCl$, $CuBr$, CuI kristallisieren im Zinkblendegitter. An der Stromleitung beteiligen sich Kationen – und bei Gegenwart eines Halogenüberschusses (– Unterschuß an Kupfer) auch Elektronen –, während die Anionen praktisch unbeweglich sind (C. TUBANDT, loc. cit.). Analog zu den Silberhalogeniden ist Grenztypus I zu vermuten.

Die Beteiligung von Cu^+ -Leerstellen an der Ionenleitung ist qualitativ bereits von K. NAGEL und C. WAGNER⁶⁾ durch einen An-

¹⁾ W. LEHFELDT, Z. Physik 85 (1933) 717. ²⁾ D. v. SEELEN, Z. Physik 29 (1924) 125. T. E. PHIPPS, W. D. LANSING und T. G. COOKE, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 112. T. E. PHIPPS und E. G. PARTRIDGE, J. Amer. chem. Soc. 51 (1929) 1331. D. G. GINNINGS und T. E. PHIPPS, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 1340. W. LEHFELDT, loc. cit. ³⁾ Über analoge Effekte bei Überführungsmessungen vgl.: C. TUBANDT, H. REINHOLD und G. LIEBOLD, Z. anorg. allg. Chem. 197 (1931) 225. ⁴⁾ A. SMEKAL, loc. cit. ⁵⁾ W. SCHOTTKY, H. ULICH und C. WAGNER, Thermodynamik. Berlin 1929. S. 380. W. JOST, Physik. Z. 36 (1936) 757. ⁶⁾ K. NAGEL und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 71.

stieg der Cu^{+} -Teilleitfähigkeit in CuJ mit Jodüberschuß (= Kupferunterschluß) nachgewiesen worden. Die Anwesenheit von Kationen auf Zwischengitterplätzen ist durch experimentelle Tatsachen bisher nicht belegt worden. Im Gegensatz zu anderen Fällen macht hier jedoch die Unterbringung von Kationen auf Zwischengitterplätzen keine räumlichen Schwierigkeiten.

Das Zinkblendegitter ohne Fehlordnung kann in folgender Weise beschrieben werden:

1. Kationenteilgitter: kubisch flächenzentriert, d. h. Ecken und Flächenmitten eines Elementarwürfels der Kantenlänge a mit Cu^{+} besetzt.

2. Anionenteilgitter: kubisch flächenzentriert, gegen das Kationenteilgitter um $\frac{1}{4}$ -Raumdiagonale verschoben. Anionen z. B. in den Lagen: $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$.

Der kleinste Abstand Kation—Anion ist hierbei gleich $\frac{1}{4}$ Würfelraumdiagonale = $0.43 a$. Die natürlichen Unterbringungsmöglichkeiten für Kationen auf Zwischengitterplätzen sind alsdann:

a) Einbau von Cu^{+} -Ionen in Raummitte und Kantenmitte des Elementarwürfels. In diesen untereinander gleichwertigen Lagen ist das Cu^{+} -Ion im Abstand von $\frac{1}{4}$ Raumdiagonale (= $0.43 a$) von vier nächsten Anionen in Tetraedersymmetrie umgeben, d. h. in gleicher Art wie die eigentlichen Gitterionen. In zweiter Sphäre befinden sich sechs Cu^{+} -Ionen auf Gitterplätzen in Oktaedersymmetrie mit dem Abstand $0.50 a$, die wegen ihres geringen Ionenradius nicht stören können.

b) Einbau von Cu^{+} -Ionen auf die freien Plätze der Raumdiagonalen ($\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$; $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$). Nächste Nachbarn sind vier Cu^{+} -Ionen in Tetraedersymmetrie (Abstand $0.43 a$); in zweiter Sphäre befinden sich Anionen in Oktaedersymmetrie mit dem Abstand $0.50 a$, also etwas weiter entfernt, als dem kleinsten Abstand Kation—Anion im normalen Gitter entspricht ($0.43 a$).

Hingegen ist eine ungehinderte Unterbringung von Anionen auf Zwischengitterplätzen nicht möglich. Da der Anionradius (Cl^{-} : 1.81 , Br^{-} : 1.96 , J^{-} : 2.20 Å) wesentlich größer ist als der Cu^{+} -Radius (0.96 Å), würde eine Unterbringung von Anionen auf den genannten Zwischengitterplätzen eine teilweise Überdeckung der Wirkungssphäre des Zwischengitterplatzanions mit den Wirkungssphären der nächsten Anionen bedingen. In der Anionfehlordnungsenergie findet sich daher ein sehr hoher Beitrag des Abstoßungspotentials.

Überwiegende Kationfehlordnung (Grenztypus I) ist damit modellmäßig verständlich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt; Messungen an Alkalihalogeniden und Bleihalogeniden sind in Vorbereitung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung eines Sachkredits und für die Erteilung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (KOCH).

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Über die modellmäßige Deutung der Platzwechselvorgänge metallischer Phasen.

Von

Carl Wagner.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 10. 37.)

Für die Diffusionsvorgänge in metallischen Substitutionsmischkristallen sind zwei verschiedene Modellvorstellungen möglich:

1. Platzvertauschung benachbarter Atome als einzelner Elementarakt.
2. Fehlordnungs-Diffusionsmechanismus (einzelne Atome auf Zwischengitterplätzen; einzelne Leerstellen).

Die Einzelvorgänge bei der Diffusion über Fehlordnungsstellen werden bildmäßig und formelmäßig entwickelt.

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ist zur Zeit nicht möglich. Auf Grund der systematischen Versuche von W. SEITZ und Mitarbeiter sind jedoch Bedingungen für entscheidende Versuche zu erkennen.

Aus den vorliegenden Messungen wird geschlossen, daß die feste Lösung von Gold in Blei ($Pb + 0.03\% Au$) mit großer Wahrscheinlichkeit als Einlagerungsmischkristall zu formulieren ist.

Als weitere Entscheidungsmöglichkeit über den Diffusionsmechanismus wird auf die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten in intermetallischen Verbindungen in Zusammenhang mit den Abweichungen von der ganzzahligen formelmäßigen Zusammensetzung hingewiesen.

1. Problemstellung.

Die meisten Metalle vermögen Fremdmetalle bis zu mehr oder weniger hohen Konzentrationen in fester Lösung unter Mischkristallbildung aufzunehmen. Wir betrachten zunächst Systeme bestehend aus einem Grundmetall (Atomsorte 1) und einem Zusatzmetall (Atomsorte 2) in verhältnismäßig geringer Menge (verdünnte Lösung). Im Sinne von Grenzfällen können wir zwei Typen des Gitteraufbaues unterscheiden¹⁾.

I. Einlagerungstypus. Alle verfügbaren Gitterplätze sind mit Atomen²⁾ des Grundmetalles 1 besetzt und die Atome des Zusatz-

¹⁾ Von komplizierteren Möglichkeiten (z. B. Substitution von je einem Atom der Sorte 2 an Stelle von je zwei Atomen der Sorte 1) soll hier abgesehen werden.

²⁾ Der Ausdruck „Atom“ wird hier ganz allgemein der Kürze halber gebraucht, obwohl richtiger Metallion oder (unter Ausschluß jeder Hypothese über eine etwaige Elektronenabspaltung) Atomschwerpunkt oder Atomkern zu sagen wäre.

metalles 2 sind an einzelnen Stellen in ungeordneter Verteilung auf Zwischengitterplätzen eingelagert. Dieser Fall ist praktisch dann verwirklicht, wenn der Raumbedarf der überschüssig einzulagernden Atome verhältnismäßig gering ist, wie bei der Lösung von Wasserstoff in Metallen oder von C in γ -Fe.

II. Substitutionstypus. Alle verfügbaren Gitterplätze sind entweder mit Atomen der Sorte 1 oder der Sorte 2 besetzt, d. h. einzelne Atome der Sorte 2 sind an Stelle von Atomen der Sorte 1 getreten (substituiert worden). Diesen Fall finden wir bei zahlreichen Mischkristallen metallischer Systeme mit Atomen von annähernd gleicher Größe, z. B. Ag/Au , Ag/Cu usw.

In Einlagerungsmischkristallen bietet das Problem der Diffusion keine besonderen gedanklichen Schwierigkeiten. Ein Atom der Sorte 2 kann ohne weiteres von einem Zwischengitterplatz auf den benachbarten freien Zwischengitterplatz springen, und von dort aus weiter, so daß ein beliebiger Konzentrationsausgleich möglich ist, ohne daß Atome der Sorte 1 in Bewegung treten müssen (vgl. Fig. 1).

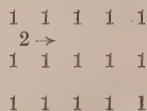


Fig. 1. Schematische Darstellung der Mischkristallbildung nach dem Einlagerungstypus und modellmäßige Deutung der Diffusion der Atome der Sorte 2.

Bei Substitutionsmischkristallen sind verschiedene elementare Platzwechselvorgänge denkbar.

a) Platzvertauschung eines Atoms 2 mit einem benachbarten Atom 1 (beide auf regulären Gitterplätzen) in einem einzelnen Elementarakt.

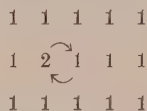


Fig. 2. Schematische Darstellung der Mischkristallbildung nach dem Substitutionstypus und modellmäßige Deutung der Diffusion durch Annahme von Platzvertauschungen von je zwei benachbarten Atomen in einem einzelnen Elementarakt.

Bei festen Salzen kann nachgewiesen werden, daß derartige Vorgänge relativ sehr selten sind, wie aus der Übereinstimmung der Beweglichkeiten aus Diffusionsmessungen mit solchen aus Leitfähig-

keitsmessungen zu schließen ist¹⁾. Bei Metallen ist eine analoge Beweisführung nicht möglich, da dort die Ionenwanderung im elektrischen Felde durch komplexe Faktoren bestimmt wird, so daß schwer übersehbare Verhältnisse vorliegen. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Es liegt daher nahe, auch bei Metallen nach einem anderen Mechanismus zu suchen, und zwar in Analogie zu den Verhältnissen in festen Salzen²⁾.

b) Wanderung über Zwischengitterplätze. Die Hauptmenge des Zusatzmetalles 2 ist gemäß Voraussetzung nach dem Substitutionstypus auf reguläre Gitterplätze eingebaut. Ein kleiner Bruchteil (entsprechend einem thermodynamisch-statistischen Gleichgewicht) ist auf Zwischengitterplätze eingebaut; dieser ist also beweglich, und durch den ständigen Austausch von Atomen auf Zwischengitterplätzen mit den übrigen Atomen ist eine entsprechende Diffusion der Gesamtmenge des Zusatzmetalles möglich. Da jedoch nur ein kleiner Bruchteil von Atomen der Sorte 2 auf Zwischengitterplätzen eingebaut sein soll, muß jede Wanderung von Atomen der Sorte 2 in der einen Richtung mit einer entsprechenden Wanderung von Atomen der Sorte 1 in entgegengesetzter Richtung verknüpft sein. Jedes wandernde Atom der Sorte 2 verdrängt quasi am Ziel je ein Atom der Sorte 1, das nach einer entsprechenden Zahl von Zwischenstufen schließlich die durch den Weggang von einem Atom der Sorte 2 am Ausgangspunkt entstandene Lücke wieder auffüllt. Die Wanderung der Atome der Sorte 1 kann gleichfalls über Zwischengitterplätze oder aber über Leerstellen (vgl. unten) erfolgen.

c) Wanderung über Leerstellen. Ein kleiner Teil der regulären Gitterplätze soll als unbesetzt angenommen werden (Leerstellen), und zwar wiederum entsprechend einem thermodynamisch-statistischen Gleichgewicht. Platzwechselvorgänge können stattfinden, indem ein benachbartes Atom der Sorte 1 oder 2 auf die Leerstelle springt, wobei am Ausgangsort des bewegten Atoms eine Leerstelle wieder erscheint (vgl. hierzu die Einzelerläuterung in Abschnitt 3).

¹⁾ Vgl.: C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. physik. Chem. **129** (1927) 69. Z. anorg. allg. Chem. **177** (1928) 253. C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 139. ²⁾ Vgl. hierzu J. FRENKEL, Z. Physik **35** (1926) 652 und die vorangehende Arbeit von E. KOCH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 295.

Bei den Mechanismen unter b) und c) findet im wesentlichen eine primär unabhängige Bewegung der einzelnen Atome der Sorte 1 und 2 statt. Wie bereits erwähnt, ist zur Aufrechterhaltung des Substitutionstypus notwendig, daß jede Wanderung von Atomen der Sorte 2 in der einen Richtung mit einer Wanderung von Atomen der Sorte 1 in entgegengesetzter Richtung in praktisch gleicher Zahl gekoppelt ist. Die Untersuchung der Kopplungsbedingungen¹⁾ erscheint um so vordringlicher und interessanter, als aus experimentellen Arbeiten — insbesondere aus den systematischen Arbeiten von W. SEITH und Mitarbeitern²⁾ — bekannt ist, daß in gewissen Systemen der Diffusionskoeffizient für den Konzentrationsausgleich von Atomen der Sorte 2 gegen Atome der Sorte 1 um mehrere Zehnerpotenzen größer als der Selbstdiffusionskoeffizient der Atome des Grundmetalles (Sorte 1) sein kann.

Allgemein ergibt sich die Aufgabe, Methoden für den Nachweis der einzelnen Elementarvorgänge und für die Bestimmung der Konzentrationen der einzelnen Fehlordnungszustände und deren Beweglichkeiten zu entwickeln.

Für die Erfassung der Platzwechselvorgänge in einfachen festen Salzen gibt die voranstehende Arbeit von E. KOCH und C. WAGNER einen allgemeinen Weg und zugleich für gewisse Einzelfälle ($AgCl$, $AgBr$) auch bestimmte qualitative und quantitative Ergebnisse.

In Metallen liegen die Verhältnisse wegen der freien Beweglichkeit der Elektronen ungünstiger. Hier fallen alle Vorteile weg, die in vielen salzartigen Phasen wie $AgCl$, Ag_2S usw. durch ein praktisch starres Anionengitter als Bezugssystem bedingt sind. Infolge dieser und anderer Schwierigkeiten sind die Möglichkeiten zur Erkennung der elementaren Platzwechselvorgänge in eigentlich metallischen Phasen zur Zeit bedeutend geringer als in festen Salzen.

¹⁾ Das Problem liegt gleicherweise auch in salzartigen Mischkristallen vor (z. B. $AgCl+NaCl$). Dort entsteht ein entsprechendes Diffusionspotential, durch das beim Fehlen von Elektronenleitung die Wanderung äquivalenter Kationenmengen (bzw. Anionenmengen) in entgegengesetzten Richtungen erzwungen wird. — Prinzipiell haben wir auch in metallischen Systemen ein Diffusionspotential anzunehmen. Hier soll, unter Übergehung des Einzelbeweises nur angeführt werden, daß in verdünnten Lösungen ein derartiges Diffusionspotential ohne experimentell faßbaren Effekt ist, solange Aktivität (bzw. Partialdruck) und Konzentration des Zusatzmetalles einander proportional gesetzt werden können.

²⁾ Als letzte zusammenfassende Darstellung vgl.: W. SEITH, Z. Elektrochem. **41** (1935) 872.

Die vorliegende Arbeit muß sich daher darauf beschränken, die Problemstellung für metallische Phasen als solche zu entwickeln. Außer dem vorerwähnten Platzvertauschungsmechanismus wird die Möglichkeit eines Fehlordnungs-Diffusionsmechanismus nachgewiesen. Nur für Sonderfälle können Vorschläge zur experimentellen Entscheidung zwischen den einzelnen Modellvorstellungen angegeben werden.

Trotz geringer Auswirkungen im Experiment erscheint es eine notwendige Aufgabe der Zukunft, die Diffusion in metallischen Phasen ebenso wie für salzartige Phasen durch anschauliche Modellvorstellungen bis in die letzten Einzelheiten zu erfassen.

2. Der Fremddiffusionskoeffizient metallischer Systeme vom Substitutionstypus in Beziehung zu den Platzwechselkonstanten der einzelnen Fehlordnungszustände bei einer Diffusion über Zwischengitterplätze.

a) Kennzeichnung der speziellen Aufgabe.

Nachfolgend seien quantitative Beziehungen für metallische Systeme vom Substitutionstypus abgeleitet. Substitutionstypus bedeutet hierbei, daß die überwiegende Mehrzahl der Atome 2 des Zusatzmetalles an Stelle von Atomen 1 substituiert ist; daneben ist jedoch im Gleichgewicht noch ein kleiner Bruchteil von Atomen (Sorte 1 und 2) auf Zwischengitterplätzen vorhanden, die die Diffusion vermitteln, während die einfache Platzvertauschung zweier benachbarter Atome auf regulären Gitterplätzen in einem einzelnen Elementarakt praktisch ohne Bedeutung sein soll.

Ziel der nachfolgenden Rechnung ist, den durch makroskopische Beobachtung zu bestimmenden Diffusionskoeffizienten des Zusatzmetalls 2 im Grundmetall 1 zu berechnen, wenn die Gleichgewichtskonzentrationen und Platzwechselkonstanten der einzelnen beteiligten Fehlordnungszustände als gegeben betrachtet werden.

Zweck der weiteren Diskussion ist dann die Verknüpfung mit unmittelbar zugänglichen Beobachtungsergebnissen.

b) Bezeichnungen.

Atome der Sorte 1 = Grundmetall = Lösungsmittel in großem Überschuß.

Atome der Sorte 2 = Zusatzmetall = gelöster Stoff in kleinen Konzentrationen.

$1g$ = Atom der Sorte 1 auf regulären Gitterplätzen (g).

$2g$ = Atom der Sorte 2 auf regulären Gitterplätzen (g).

$1z$ = Atom der Sorte 1 auf Zwischengitterplätzen (z).

$2z$ = Atom der Sorte 2 auf Zwischengitterplätzen (z).

- c (mit entsprechendem unteren Index) = Konzentrationsangabe in Mol/cm³.
 D (mit entsprechendem unteren Index) = elementare Diffusionskoeffizienten der einzelnen Fehlordnungszustände.
 $[D_1]$ Selbstdiffusionskoeffizient des Grundmetalles 1.
 $[D_2]$ Selbstdiffusionskoeffizient der Atome des Zusatzmetalles 2.
 D_{12} makroskopisch beobachtbarer Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Atomen der Sorte 2 im Austausch gegen Atome der Sorte 1 (sogenannter Fremddiffusionskoeffizient).
 0 (als oberer Index) zur Kennzeichnung spezieller Größen für $\lim c_2 \rightarrow 0$.
 q Querschnitt senkrecht zum Konzentrationsgefälle.
 ξ Ortskoordinate in Richtung des Diffusionsgefälles.
 \dot{n} (mit entsprechendem Index) = Stoffmenge (in Mol), die durch den Querschnitt q in der ξ -Richtung pro Zeiteinheit hindurchwandert.
 t Zeit.
 α charakteristische Konstante von der Dimension einer Konzentration, vgl. Gleichung (18) und (30).
 γ'_2 und γ''_2 Konzentrationen der Atomsorte 2 für den Anfangszustand eines speziellen Diffusionsproblems; vgl. Gleichung (13a) und (13b).

c) Allgemeine Gleichungsentwicklung.

Als reine Diffusionsgleichungen entsprechend dem 1. Fickschen Gesetz sind zu schreiben:

$$\dot{n}_1 = -q \cdot D_{1z} \cdot \frac{\partial c_{1z}}{\partial \xi}, \quad (1a)$$

$$\dot{n}_2 = -q \cdot D_{2z} \cdot \frac{\partial c_{2z}}{\partial \xi}. \quad (1b)$$

Entsprechend dem 2. Fickschen Gesetz ist zu schreiben:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{1z} \cdot \frac{\partial^2 c_{1z}}{\partial \xi^2}, \quad (2a)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{2z} \cdot \frac{\partial^2 c_{2z}}{\partial \xi^2}. \quad (2b)$$

Die Grundannahme, daß die überwiegende Zahl der Atome der Sorte 2 nach dem Substitutionstypus eingebaut sein soll, bedeutet für jedes Volumelement praktisch zeitliche Konstanz der Summe der Konzentrationen für die Atome der Sorte 1 und 2 im quasistationären Zustand der Diffusion¹⁾.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{1z} \cdot \frac{\partial^2 c_{1z}}{\partial \xi^2} + D_{2z} \cdot \frac{\partial^2 c_{2z}}{\partial \xi^2} \approx 0. \quad (3)$$

¹⁾ Hierbei wird angenommen, daß die Gitterkonstante des Substitutionsmischkristalles praktisch gleich derjenigen des reinen Grundmetalles gesetzt werden kann, d. h. $\partial c_1 / \partial \xi = -\partial c_2 / \partial \xi$. Anderenfalls wären nicht eigentlich die räumlichen Konzentrationen in Mol/cm³ entscheidend, sondern etwa die Konzentrationen in Mol pro Elementarzelle bzw. ein entsprechendes Vielfaches. Ebenso wäre die Ortskoordinate ξ als Vielfaches des Gitterabstandes zu rechnen. Für die experimentell prüfbareren Folgerungen ist diese Präzisierung der Überlegungen ohne wesentliche Bedeutung.

Außer den Diffusionsgleichungen sind Massenwirkungsgleichungen einzuführen, um die Konzentrationen der einzelnen fehlgeordneten Atome sinngemäß zu bestimmen.

Zuvor bemerken wir jedoch zur Vereinfachung, daß wir uns ausdrücklich auf verdünnte Lösungen der Atomsorte 2 beschränken, d. h.

$$c_2 \ll c_1. \quad (4)$$

Im Einzelfall soll sogar $c_2 < c_1 \cdot 10^{-2}$ sein, damit das ideale Massenwirkungsgesetz anwendbar bleibt und damit eine etwaige Konzentrationsabhängigkeit der elementaren Platzwechselkonstanten D_{1z} und D_{2z} nicht in Erscheinung tritt. Daraus folgt ferner, daß c_1 als Faktor praktisch als konstante Größe zu betrachten ist.

An den äußeren Kristallgrenzen, wo die Möglichkeit eines Netzebenenanbaues oder -abbaues besteht, ist zunächst das Gleichgewicht (I) zu berücksichtigen:



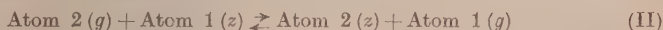
Die zugehörige Massenwirkungsbedingung:

$$c_{1z}/c_{1g} = K_I \quad (\text{an der Oberfläche}) \quad (5)$$

kann wegen der praktisch gegebenen Konstanz von c_1 bzw. c_{1g} als Faktor einfach darauf reduziert werden, daß überall dort, wo Gleichgewicht (I) eingestellt ist, die Konzentration von 1 auf Zwischengitterplätzen praktisch gleich dem Gleichgewichtswert c_{1z}^0 des reinen Metalles ist:

$$c_{1z} = c_{1z}^0 \quad (\text{an der Oberfläche}). \quad (6)$$

Ferner entspricht der Umsetzung:



die Massenwirkungsbedingung:

$$c_{2g} \cdot c_{1z}/c_{2z} \cdot c_{1g} = K_{II}. \quad (7)$$

In dieser Gleichung kann infolge unserer Grundannahme über die Seltenheit der einzelnen Fehlordnungszustände in Abschnitt 2a näherungsweise gesetzt werden:

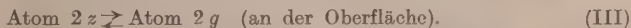
$$c_{1g} \approx c_1; \quad c_{2g} \approx c_2. \quad (8)$$

Also schreiben wir an Stelle von (7):

$$\frac{c_{2z}}{c_1} = \frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{1}{K_{II}}. \quad (9)$$

Da die Einstellung des Gleichgewichtes (II) nicht an die Beteiligung der Oberfläche gebunden ist, gelten die Gleichungen (7) und (9) ganz allgemein. Der Unterschied gegenüber (5) und (6) ist besonders zu beachten, da gerade auf dieser unterschiedlichen Bedingung der Hauptteil der Sondereffekte für die Diffusion bei höheren Zusatzkonzentrationen c_2 beruht (vgl. Abschn. 2d unter II und III).

Durch Subtraktion der Umsetzungsgleichungen (I) und (II) folgt als weitere Umsetzung:



Entsprechend folgt durch Kombination der Gleichgewichtsbedingungen (6) und (9):

$$c_{2z} = c_2 \cdot \frac{c_{1z}^0}{c_1} \cdot \frac{1}{K_{II}} = c_2 \cdot K_{III} \quad (\text{an der Oberfläche}). \quad (10)$$

Diese Beziehung gilt jedoch nur dann, wenn außer Gleichgewicht (II) auch Gleich-

gewicht (I) eingestellt ist, was aber nur an der Oberfläche möglich ist. Hierin ist die Konstante K_{III} als Abkürzung gesetzt für folgenden Ausdruck:

$$K_{III} = \frac{c_1^0}{c_1} \cdot \frac{1}{K_{II}}. \quad (11)$$

Division von Gleichung (9) durch (11) und Multiplikation mit K_{III} liefert eine neue Form der Massenwirkungsbedingung (9):

$$c_{2z}/c_{1z} = c_2 \cdot K_{III}/c_1^0. \quad (12)$$

Nachfolgend untersuchen wir ein spezielles eindimensionales Diffusionsproblem mit den Grenzbedingungen:

$$c_2 = \gamma'_2 \text{ für } \xi < 0 \text{ und } t = 0 \quad (13a)$$

$$c_2 = \gamma''_2 \text{ für } \xi > 0 \text{ und } t = 0. \quad (13b)$$

Ferner sollen an den Stellen $\xi = +a$ und $\xi = -a$ äußere Oberflächen mit der Möglichkeit einer Einstellung der Gleichgewichte (I) und (III) sein. Im übrigen wollen wir den Konzentrationsausgleich nur über kürzere Zeiten verfolgen, so daß Konzentrationsänderungen nur in einer schmalen Mittelzone um $\xi \sim 0$ erfolgen, während an den Stellen $\xi = +a$ und $\xi = -a$ praktisch noch keine Konzentrationsänderungen stattfinden¹⁾. Diese Voraussetzungen dürften weitgehend den tatsächlichen Versuchsbedingungen von W. SEITH und Mitarbeitern entsprechen.

Dann erhalten wir für $t > 0$ die Grenzbedingungen:

$$c_2 = \gamma'_2 \text{ für } \xi = -a \text{ und } t > 0 \quad (14a)$$

$$c_2 = \gamma''_2 \text{ für } \xi = +a \text{ und } t > 0. \quad (14b)$$

Durch Einführung von (10) in (14a) und (14b) folgt ferner:

$$c_{2z} = K_{III} \cdot \gamma'_2 \text{ für } \xi = -a \text{ und } t = 0 \quad (15a)$$

$$c_{2z} = K_{III} \cdot \gamma''_2 \text{ für } \xi = +a \text{ und } t = 0. \quad (15b)$$

Zur Lösung des vorstehend gekennzeichneten Diffusionsproblems sind zunächst aus Gleichung (3) in Verbindung mit der Massenwirkungsbedingung (9) die Konzentration c_{1z} und c_{2z} im quasistationären Zustand²⁾ zu berechnen (zeit-unabhängiges Problem; gewöhnliche Differentialgleichung). Einsetzen in Gleichung (2b) und die Lösung dieser partiellen Differentialgleichung liefert alsdann den Diffusionsverlauf, d. h. c_2 als Funktion von Ort und Zeit.

Einführung der Massenwirkungsbedingung (9) in (3) ermöglicht, die Größe c_{1z} zu eliminieren:

$$D_{1z} \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{c_{2z}}{c_2} \cdot c_1 \cdot K_{II} \right) + D_{2z} \cdot \frac{d^2 c_{2z}}{d\xi^2} = 0. \quad (16)$$

Hierin ist c_{2z} als abhängige Variable, ξ als unabhängige Variable und c_2 als irgendeine Funktion der unabhängigen Variablen ξ für irgendwie gegebenes t zu betrachten.

¹⁾ Andererseits ist aber auch notwendig, daß die äußeren Oberflächen nicht allzuweit von $\xi = 0$ entfernt sind, damit während der Versuchszeit sich die quasistationäre Konzentrationsverteilung (vgl. unten) auch wirklich einstellen kann, soweit eine Mitwirkung der Oberfläche (Gleichgewicht I) hierzu erforderlich ist.

²⁾ Die Einführung eines quasistationären Zustandes und dessen Berechnung entspricht durchaus dem üblichen Vorgehen der Reaktionskinetik, wo z. B. bei der Bromwasserstoffreaktion die Konzentrationen der Zwischenprodukte (H- und Br-Atome) analog berechnet werden (vgl. unter anderen: M. BODENSTEIN, J. A. CHRISTIANSEN).

Nach Division mit D_{2z} wird erhalten

$$\alpha \cdot \frac{d^2}{d\xi^2} \left(\frac{c_{2z}}{c_2} \right) + \frac{d^2 c_{2z}}{d\xi^2} = 0. \quad (17)$$

Hierin bedeutet α eine neue Konstante von der Dimension einer Konzentration mit der Definitionsgleichung

$$\alpha = \frac{D_{1z}}{D_{2z}} \cdot c_1 \cdot K_{II}. \quad (18)$$

Durch doppelte unbestimmte Integration von (17) folgt:

$$\alpha \cdot \frac{c_{2z}}{c_2} + c_{2z} = J_1 + J_2 \cdot \xi. \quad (19)$$

(J_1 und J_2 sind die Integrationskonstanten.)

Einführung der Grenzbedingungen (15a) und (15b) sowie Auflösung nach c_{2z} ergibt:

$$c_{2z} = K_{III} \cdot \left(\left[\frac{1}{2} (\gamma'_2 + \gamma''_2) + \alpha \right] - \left[\frac{1}{2} (\gamma'_2 - \gamma''_2) \right] \cdot \frac{\xi}{a} \right) \cdot \frac{c_2}{c_2 + \alpha}. \quad (20)$$

Die zugeordnete Lösung von c_{1z} erhalten wir, indem wir Gleichung (20) durch Gleichung (12) dividieren:

$$c_{1z} = c_{1z}^0 \cdot \left(\left[\frac{1}{2} (\gamma'_2 + \gamma''_2) + \alpha \right] - \left[\frac{1}{2} (\gamma'_2 - \gamma''_2) \right] \cdot \frac{\xi}{a} \right) \cdot \frac{1}{c_2 + \alpha}. \quad (21)$$

Einsetzen von (20) in (2b) ergibt alsdann die charakteristische partielle Differentialgleichung (22), die zur Bestimmung von c_2 als Funktion von ξ und t zu benutzen ist.

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{2z} \cdot K_{III} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left\{ \left(\left[\frac{1}{2} (\gamma'_2 + \gamma''_2) + \alpha \right] - \left[\frac{1}{2} (\gamma'_2 - \gamma''_2) \right] \cdot \frac{\xi}{a} \right) \cdot \frac{c_2}{c_2 + \alpha} \right\}. \quad (22)$$

Um die Bedeutung der Lösungen (20) und (21) sowie der Gleichung (22) kennenzulernen, diskutieren wir eine Reihe von charakteristischen Grenzfällen.

d) Diskussion der wichtigsten Spezialfälle.

I. Grenzfall: kleine Konzentration c_2 :

$$c_2 \ll \alpha. \quad (23)$$

Alsdann wird aus (20):

$$c_{2z} \approx K_{III} \cdot c_2. \quad (24)$$

Es sei besonders vermerkt, daß diese Beziehung nicht nur an der Oberfläche, sondern auch überall im Kristallinneren gilt. Ferner folgt aus (2b) und (24) oder aus (22) und (23):

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = (D_{2z} \cdot K_{III}) \cdot \frac{\partial^2 c_2}{\partial \xi^2}. \quad (25)$$

D. h. wir haben ein ganz normales Diffusionsproblem vor uns. Der Grenzwert des Fremddiffusionskoeffizienten D_{12}^0 für kleine Konzentrationen c_2 ist somit gleich:

$$D_{12}^0 = D_{2z} \cdot K_{III} \quad (\text{für } c_2 \ll \alpha). \quad (26)$$

D. h. für die Größe des Fremddiffusionskoeffizienten D_{12}^0 ist lediglich maßgebend:

1. Die Diffusionskonstante der Atome der Sorte 2 auf Zwischengitterplätzen,
2. die Massenwirkungskonstante K_{III} , die gemäß (10) einfach angibt, welcher Bruchteil von Atomen der Sorte 2 insgesamt auf Zwischengitterplätzen ist, sofern das Gleichgewicht (III) an der Kristalloberfläche eingestellt ist.

Für die Größe des Fremddiffusionskoeffizienten D_{12}^0 ist hingegen der Diffusionskoeffizient D_{1z} von Atomen der Sorte 1 auf Zwischengitterplätzen sowie deren Konzentration nicht maßgebend, obwohl sich gemäß den Voraussetzungen

des Substitutionsmischkristalles gleiche Mengen der Atomsorten 1 und 2 in entgegengesetzten Richtungen bewegen.

Für $c_2 \ll \alpha$ wird auf Grund von (21) in erster Näherung $c_{1z} = c_{12}^0$ und in zweiter Näherung ($\xi \sim 0$):

$$c_{1z} = c_{12}^0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma'_2 + \gamma''_2}{\alpha} - \frac{c_2}{\alpha} \right) \quad (c_2 \ll \alpha). \quad (27)$$

Von den Verhältnissen im einzelnen gibt Fig. 3 ein anschauliches Bild. Die zugehörigen Zahlenwerte laut Tabelle 1 sind fiktiv gewählt worden.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen für die Diffusionskurven in den Fig. 3 bis 5.

Die in Fig. 3 bis 5 gezeichneten Kurven geben die Konzentrationsverteilungen für einen beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt ($t > 0$) an. Die Teilbilder *a*, *b* und *c* (linke Hälfte der Figur) geben den Gesamtbereich von $\xi = -a$ bis $+a$; die Teilbilder *d*, *e*, *f* (rechte Hälfte der Figur) geben nur den Ausschnitt um $\xi \sim 0$. Kurvenzeichnung nach Gleichung (20) und (21). Die maßgebenden Parameter wurden wie folgt gewählt:

$$c_1 = 10^{-1}; \quad c_{12}^0 = 10^{-6}; \quad K_I = 10^{-5}; \quad K_{II} = 10^{-1}; \quad K_{III} = 10^{-4};$$

Bezeichnung	Fig. 3 (zu I)	Fig. 4 (zu II)	Fig. 5 (zu III)
$D_{1z} =$	10^{-6}	10^{-8}	$10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
$D_{2z} =$	10^{-5}	10^{-5}	$10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
$[D_1^0] =$	10^{-11}	10^{-13}	$10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
$D_{12}^0 =$	10^{-9}	10^{-9}	$10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$
$\alpha =$	10^{-3}	10^{-5}	$10^{-5} \text{ Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\gamma'_2 =$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\gamma''_2 =$	0	0	$0.9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

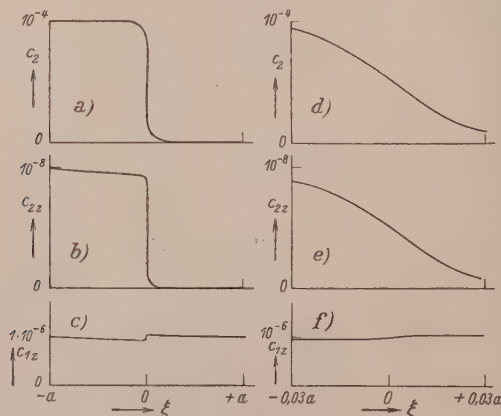


Fig. 3. Diffusionskurven I (vgl. Erläuterung in Tabelle 1).

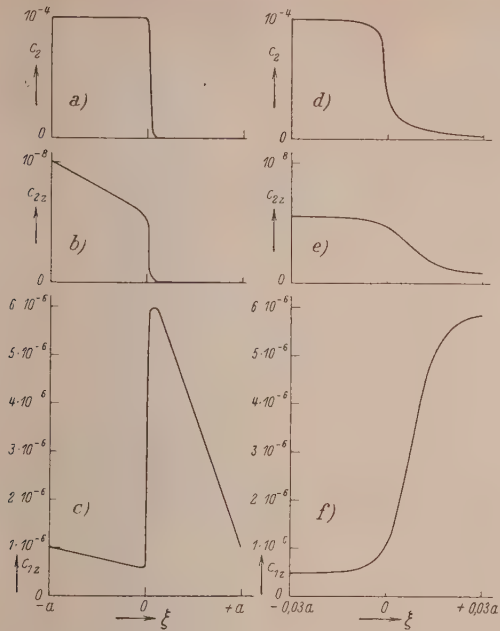


Fig. 4. Diffusionskurven II (vgl. Erläuterung in Tabelle 1).

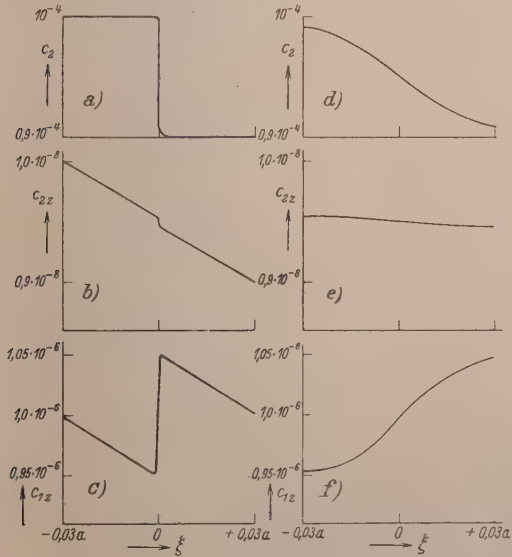


Fig. 5. Diffusionskurven III (vgl. Erläuterung in Tabelle 1).

Für den besonderen Fall, daß Atomsorte 1 isotop mit Atomsorte 2 ist, erhalten wir die Erscheinung der sogenannten Selbstdiffusion. Alsdann wird $K_{II}=1$ und somit nach (11): $K_{III}=c_{1z}^0/c_1$. Für die Selbstdiffusionskonstante $[D_1^0]$ des Lösungsmittelmetalles folgt:

$$[D_1^0] = D_{1z} \cdot c_{1z}^0/c_1. \quad (28)$$

Die Bestimmung der Selbstdiffusionskonstanten $[D_1^0]$ gibt die Möglichkeit, die wichtige Konstante α aus experimentell unmittelbar zugänglichen Daten zu berechnen.

Aus (28) und (26) folgt für das Verhältnis:

$$\frac{D_{1z}}{D_{2z}} = \frac{[D_1^0]}{D_{12}^0} \cdot \frac{c_1}{c_{1z}^0} \cdot K_{III}. \quad (29)$$

Wir ersetzen K_{III} nach (11) und erhalten nach Einsetzen in (18)

$$\alpha = \frac{[D_1^0]}{D_{12}^0} \cdot c_1. \quad (30)$$

Ergänzend sei hinzugefügt, daß der Selbstdiffusionskoeffizient $[D_2]$ der gelösten Atome der Sorte 2 gleich dem Grenzwert D_{12}^0 des Fremddiffusionskoeffizienten für $c_2 \rightarrow 0$ ist, wie eine genauere Diskussion von Gleichung (26) zeigt. Diese Angabe für den Selbstdiffusionskoeffizienten gilt auch bei höheren Konzentrationen ($c_2 \geq \alpha$), wo der Fremddiffusionskoeffizient D_{12} konzentrationsabhängig wird, wie nachfolgend gezeigt wird.

II. Links hohe Konzentration, rechts Konzentration null:

$$\gamma_2' \gg \alpha; \quad \gamma_2'' = 0. \quad (31)$$

Da wir an Bedingung (4): $c_2 \ll c_1$ festhalten, ist dieser Fall II (ebenso wie III) nur zu realisieren, wenn die Konstante α genügend groß ist. Aus Gleichung (30) ist ersichtlich, daß hierzu der Grenzwert des Fremddiffusionskoeffizienten D_{12}^0 groß gegenüber dem Selbstdiffusionskoeffizienten $[D_1^0]$ des reinen Grundmetalles sein muß.

In diesem Falle ist nach (20) im Kristallinneren c_{2z} nicht mehr einfach proportional c_2 ; ferner ist c_{1z} nach (21) auch nicht mehr näherungsweise gleich c_{1z}^0 . Im quasistationären Zustand finden wir im Kristallinneren beträchtliche Abweichungen gegenüber den Oberflächen-Gleichgewichtsbedingungen (10) und (6) auf.

Vor der Einstellung des quasistationären Zustandes drängen die schnell beweglichen Atome der Sorte 2 aus Gebieten höherer Anfangskonzentration (Fig. 4 links) in Gebiete niederer Anfangskonzentration, ohne daß gleichzeitig eine entsprechende Wanderung von 1 in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt. Durch die Einstellung des Gleichgewichtes (II) kommt es rechts zu einer Stauung von Atomen der Sorte 1 auf Zwischengitterplätzen ($c_{1z} > c_{1z}^0$) und links zu einer Verarmung, und zwar so lange, bis einerseits das Konzentrationsgefälle von 1z-Atomen hinreichend groß, andererseits das Konzentrationsgefälle von 2z-Atomen genügend klein geworden ist, damit schließlich doch wieder gleiche Mengen der Atomsorten 1 und 2 in entgegengesetzten Richtungen wandern (quasistationärer Zustand), obwohl die elementaren Platzwechselkonstanten so ganz verschieden sind.

Zur Analyse der Konzentrationsverteilung für c_{2z} und c_{1z} im quasistationären Zustand vgl. Gleichung (20) und (21) sowie Fig. 4. Sehr lehrreich ist ein Ver-

gleich mit Fig. 3. Die einzelnen Teilbilder sind jeweils im gleichen Maßstab gezeichnet. Besonders auffallend ist die große Anreicherung von 1 auf Zwischengitterplätzen auf der rechten Seite von Fig. 4c.

Aus (22) folgt mit sinngemäßen Vernachlässigungen für den quasistationären Zustand ($\xi \sim 0$):

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{2z} \cdot K_{III} \cdot \left(\frac{1}{2} \gamma'_2 + \alpha \right) \cdot \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left(\frac{c_2}{c_2 + \alpha} \right). \quad (32)$$

D. h. wir haben in diesem Fall ein anomales Diffusionsproblem vor uns, das nicht mehr auf das 2. Ficksche Gesetz zurückgeführt werden kann. Eine geschlossene Lösung ist zur Zeit nicht angebar.

Durch eine Dimensionalbetrachtung erkennt man jedoch, daß ebenso wie im Normalfall I auch hier c_2 nur eine Funktion der Variablenkombination $z = \xi/\sqrt{t}$ sein kann¹⁾. Hierdurch reduziert sich die partielle Differentialgleichung in (32) auf eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung für c_2 als Funktion von z . Deren Lösung kann graphisch oder numerisch durchgeführt werden.

Für genügend große positive Werte von ξ (Kopf der Diffusionswelle) wird $c_2 \ll \alpha$ und damit geht die Gleichung (32) in die übliche Form des 2. Fickschen Gesetzes über. Es ist jedoch zu bemerken, daß der Diffusionskoeffizient für diesen Bereich gleich $D_{2z} \cdot K_{III} \cdot \frac{1}{2} \gamma'_2 + \alpha$ oder nach (26) gleich $D_{12}^0 \cdot \frac{1}{2} \gamma'_2 + \alpha$ wird. D. h. der Diffusionskoeffizient für den Kopf der Diffusionswelle ist größer als der Grenzwert D_{12}^0 des Fremddiffusionskoeffizienten für kleine Konzentrationen. Physikalisch ist dieser Effekt dadurch bedingt, daß bei sehr rascher Beweglichkeit der Atomsorte 2 im Vergleich zu Atomsorte 1 das Diffusionsgebiet für $\xi > 0$ mit Atomen der Sorte 2 auf Zwischengitterplätzen soweit überschwemmt wird, daß c_{2z} nicht mehr einfach proportional c_2 gemäß (10) ist, sondern gemäß (20) wesentlich größer.

Umgekehrt ist hingegen im Gebiet $\xi < 0$ eine Verarmung von Atomen auf Zwischengitterplätzen zu verzeichnen, und in diesem Gebiet haben wir daher mit einem langsameren Diffusionsausgleich zu rechnen, als dem Normalfall entspricht. Man kann daher übersehen, daß der Diffusionsverlauf für $\gamma'_2 > \alpha$ in charakteristisch unsymmetrischer Weise von dem Normalfall abweicht, wie qualitativ in Fig. 6 angegeben.

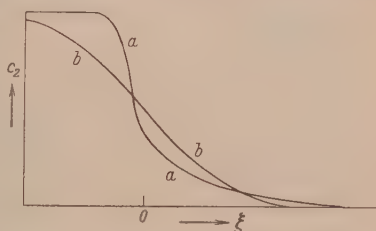


Fig. 6. Konzentrationsverteilung von c_2 für $t > 0$.

a) $\gamma'_2 \ll \alpha$; $\gamma''_2 = 0$
(Fall I nach Abschn. 2d).

b) $\gamma'_2 \cong \alpha$; $\gamma''_2 = 0$
(Fall II nach Abschn. 2d).

¹⁾ Wegen Bedingung (14a) und (14b) kann praktisch mit Diffusion ohne Raumgrenzen gerechnet werden. — Für den Normalfall I lautet die bekannte Lösung:

$$c_2 = \frac{1}{2} (\gamma'_2 + \gamma''_2) - \frac{1}{2} (\gamma'_2 - \gamma''_2) \cdot \Phi \left(\frac{\xi}{2 \sqrt{D_{12}^0 \cdot t}} \right).$$

III: Höhere Konzentration c_2 links und rechts, aber relativ kleine Konzentrationsunterschiede:

$$\gamma'_2 > \alpha; \quad \gamma''_2 > \alpha; \quad \gamma'_2 - \gamma''_2 \ll \alpha. \quad (33)$$

Auch in diesem Falle ist nach (20) im Kristallinnern c_{2z} nicht mehr einfach proportional c_2 (vgl. Fig. 5). Durch zweimalige Differentiation von (20) nach ξ folgt für $\xi \sim 0$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 c_2}{\partial \xi^2} = & -\frac{\frac{1}{2}(\gamma'_2 - \gamma''_2)}{a} \cdot \frac{\alpha}{(c_2 + \alpha)^2} \cdot \frac{\partial c_2}{\partial \xi} + [\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2) + \alpha] \cdot \frac{\alpha}{(c_2 + \alpha)^2} \cdot \frac{\partial^2 c_2}{\partial \xi^2} \\ & - [\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2) + \alpha] \cdot \frac{2\alpha}{(c_2 + \alpha)^3} \cdot \left(\frac{\partial c_2}{\partial \xi} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Wie eine genauere Diskussion zeigt, kann in dieser Gleichung für den wesentlich interessierenden Teilbereich (ξ und t weder zu groß noch zu klein) der erste und der dritte Summand auf der rechten Seite näherungsweise vernachlässigt werden. Wird ferner im Nenner des zweiten Gliedes $c_2 \approx \frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2)$ gesetzt, so folgt durch Einsetzen in die Hauptdiffusionsgleichung (2b):

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\alpha}{\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2) + \alpha} \cdot D_{2z} K_{III} \cdot \frac{\partial^2 c_2}{\partial \xi^2}. \quad (35)$$

D. h. unter den in (33) zusammengefaßten Voraussetzungen (insbesondere $\gamma'_2 \sim \gamma''_2$) liegt auch hier wieder ein normales Diffusionsproblem vor, das sich formal nach dem 2. Fickschen Gesetz beschreiben läßt. Der Ausdruck:

$$D_{12} = D_{2z} \cdot K_{III} \cdot \frac{\alpha}{\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2) + \alpha} \quad (36)$$

erscheint hierbei als Fremddiffusionskoeffizient.

Einführung von (26) ergibt:

$$D_{12} = \frac{D_{12}^0}{1 + \frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2)/\alpha}. \quad (37)$$

D. h. der Fremddiffusionskoeffizient D_{12} ist erheblich kleiner als der Grenzwert D_{12}^0 , wenn die mittlere Konzentration $\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2)$ wesentlich größer als die charakteristische Größe α ist.

Speziell für $\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2) \gg \alpha$ ergibt sich aus (37) und (30) sowie (28):

$$D_{12} = [D_1^0] \cdot \frac{c_1}{\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2)} = D_{1z} \cdot \frac{c_{1z}^0}{\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2)}. \quad (38)$$

Für $\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2) \gg \alpha$ folgt somit:

1. Der Fremddiffusionskoeffizient ist nur noch durch die Gleichgewichtskonzentration c_{1z}^0 der Atomsorte 1 auf Zwischengitterplätzen sowie deren Diffusionskonstante D_{1z} bestimmt, nicht aber durch die entsprechenden Größen der Atomsorte 2, da die Diffusion der Atomsorte 1 der langsamere Teilvorgang ist.

2. Der Fremddiffusionskoeffizient ist umgekehrt proportional der mittleren Konzentration $\frac{1}{2}(\gamma'_2 + \gamma''_2)$.

Für die vorstehenden Diffusionsanomalien ist wesentlich, daß im Kristallinneren nur ein Austausch von Zwischengitterplatzatomen gemäß Gleichung (II) möglich sein soll, während das Entstehen oder Verschwinden von Zwischengitterplatzatomen nur an der Oberfläche erfolgen kann. Vorstehend ist nur die äußere Oberfläche an den Stellen $\xi = +a$ und $\xi = -a$ berücksichtigt worden. Es muß noch untersucht werden, was die Beteiligung von Kristallspalten usw. ausmacht.

Tatsächlich sind wesentliche Änderungen nicht zu erwarten, da speziell das Verschwinden von Zwischengitterplatzatomen an Spalten nur so lange möglich ist, bis die Kristallspalten aufgefüllt sind. Dieser Zustand muß relativ rasch erreicht werden, wenn die Atome der Sorte 2 ganz bevorzugt beweglich sind und diese in nicht zu kleiner Menge vorhanden sind.

Für die weitere Diskussion und die Verknüpfung der vorliegenden Gleichungen mit Messungsergebnissen wird auf Abschnitt 4 verwiesen.

3. Diffusion über Zwischengitterplätze und über Leerstellen.

Vorstehende Betrachtungen lassen sich verallgemeinern, indem gleichzeitig eine Diffusion über Zwischengitterplätze und über Leerstellen in Betracht gezogen wird.

Fig. 7 erläutert zunächst die Bewegung von Atomen der Sorte 1 über Leerstellen.

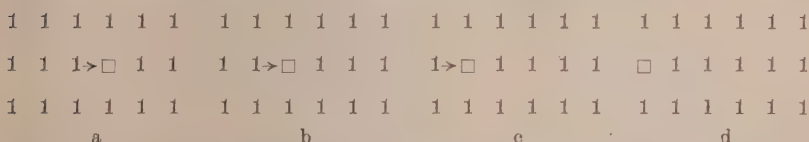


Fig. 7. Diffusion von Metallatomen der Sorte 1 über Leerstellen (Zeitlupenbilder a bis d unter Ausschluß der tatsächlich vorhandenen Schwankungsbewegung).

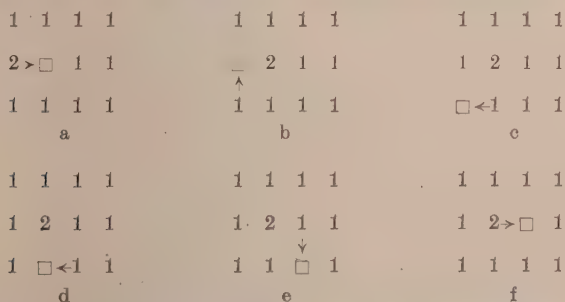


Fig. 8. Diffusion von Metallatomen der Sorte 2 über Leerstellen (Zeitlupenbilder a bis f speziell für eine Wanderung von links nach rechts unter Ausschaltung der tatsächlich vorhandenen Schwankungsbewegung).

Die Bewegung von Atomen der Sorte 2 über Leerstellen erfordert einige besondere Erläuterungen. In Fig. 8a ist die Wanderung eines Atomes der Sorte 2 von links nach rechts angedeutet. Nach dem Platzwechselsprung (Konfiguration Fig. 8b) ist eine einfache Wiederholung nicht möglich, sondern nur dann, wenn eine Leerstelle wieder in der günstigen Lage rechts von dem Atom 2 vorhanden ist. Normalerweise wandern die Leerstellen beliebig im Gitter umher, so daß es relativ sehr lange dauert, bis die gleiche Konfiguration wie in Fig. 8a erreicht ist. An Stelle der tatsächlichen Schwankungsbewegung ist in der Bildfolge Fig. 8b bis 8e ein Herumwandern der Leerstellen gezeichnet, bis in Fig. 8f wieder eine

Konfiguration erreicht ist, die für die Wanderung des Atoms 2 in der vorgegebenen Richtung (von links nach rechts) günstig ist.

Es ist ersichtlich, daß jeder Wanderung eines Atoms 2 mit der zugehörigen Leerstelle eine Wanderung von zwei Atomen der Sorte 1 in entgegengesetzter Richtung entspricht [vgl. hierzu das dritte Glied auf der rechten Seite von Gleichung (39)].

Eine Leerstelle, in deren Nachbarschaft nur Atome der Sorte 1 sind, bezeichnen wir durch das Symbol $\square 1$, weiterhin eine Leerstelle, mit einem Atom der Sorte 2 in unmittelbarer Nachbarschaft durch das Symbol $\square 2$. Dann sind $c_{\square 1}$ und $c_{\square 2}$ die zugehörigen Konzentrationen und ferner $D_{\square 1}$ und $D_{\square 2}$ die elementaren Diffusionskoeffizienten für die genannten Fehlordnungsstellen.

An Stelle der Gleichungen (1a) und (1b) ist alsdann zu schreiben:

$$\dot{n}_1 = -q \cdot D_{1z} \cdot \frac{\partial c_{1z}}{\partial \xi} + q \cdot D_{\square 1} \cdot \frac{\partial c_{\square 1}}{\partial \xi} + 2 \cdot q \cdot D_{\square 2} \cdot \frac{\partial c_{\square 2}}{\partial \xi}, \quad (39)$$

$$\dot{n}_2 = -q \cdot D_{2z} \cdot \frac{\partial c_{2z}}{\partial \xi} + q \cdot D_{\square 2} \cdot \frac{\partial c_{\square 2}}{\partial \xi}. \quad (40)$$

Als weitere Gleichungen sind Massenwirkungsbedingungen zu berücksichtigen:

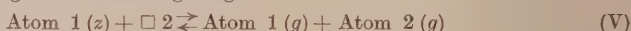
- a) Umsetzung (I), Gleichung (5) bzw. (6);
- b) Umsetzung (II), Gleichung (9) bzw. (10);
- c) Umsetzung (IV)¹⁾:



d. h. (Massenwirkungsbedingung):

$$\frac{c_{1z} \cdot c_{\square 1}}{c_{1g}} = K_{IV}. \quad (41)$$

Ferner ist folgende Umsetzung möglich:



$$\frac{c_{1z} \cdot c_{\square 2}}{c_{1g} \cdot c_{2g}} = K_V. \quad (42)$$

Die Durchrechnung analog wie in Abschnitt 2c ergibt:

- a) Grenzwert für $c_2 \rightarrow 0$:

$$D_{12}^0 = D_{2z} \cdot (c_{2z}/c_2) + D_{\square 2} \cdot (c_{\square 2}/c_2). \quad (43)$$

D. h. der Diffusionskoeffizient D_{12}^0 ist die Summe zweier Teiglieder, von denen das erste den Anteil der Wanderung über Zwischengitterplätze enthält, während das zweite Glied dem Leerstellen-Wanderungsmechanismus gemäß Fig. 8 Rechnung trägt.

Zur Abkürzung für das folgende seien die relativen Anteile beider Diffusionsarten mit ψ und $(1 - \psi)$ bezeichnet:

$$\psi = \frac{D_{2z} \cdot c_{2z}/c_2}{D_{2z} \cdot c_{2z}/c_2 + D_{\square 2} \cdot c_{\square 2}/c_2}, \quad (44)$$

$$1 - \psi = \frac{D_{\square 2} \cdot c_{\square 2}/c_2}{D_{2z} \cdot c_{2z}/c_2 + D_{\square 2} \cdot c_{\square 2}/c_2}. \quad (45)$$

- 1) Ebenso kann eine Umsetzung:



erfolgen. Dieses Gleichgewicht ist jedoch nicht mehr unabhängig, da (VI) formal durch Subtraktion: (IV) minus (II) erhalten wird.

b) Falls $\psi = 1 - \psi = \frac{1}{2}$ (Wanderung von 2 über Zwischengitterplätze und über Leerstellen gleich rasch) haben wir den Sonderfall, daß auch für höhere Konzentrationen $D_{12} = D_{12}^0$ ist. Denn jedem Atom der Sorte 2, das über Zwischengitterplätze wandert, entspricht somit auch gerade ein Atom der Sorte 2, das über Leerstellen nach dem Mechanismus in Fig. 8 wandert, und ferner gerade zwei Atome der Sorte 1, die in umgekehrter Richtung wandern [vgl. Fig. 8 sowie die Erläuterung zu Gleichung (39)]. Unabhängig von der Möglichkeit einer speziellen Wanderung der Atome 1 wird somit in dem Spezialfall $\psi = \frac{1}{2}$ bereits erreicht, daß $\dot{n}_1 + \dot{n}_2 = 0$ wird, und damit kommen auch die Ursachen für eine eventuelle Konzentrationsabhängigkeit von D_{12} in Wegfall. Physikalisch ist dieser Sonderfall jedoch einigermaßen unwahrscheinlich und wird daher außer Diskussion gelassen.

c) Falls die Wanderung von 2 bevorzugt entweder über Zwischengitterplätze oder über Leerstellen erfolgt (also entweder $1 - \psi \ll 1$ oder $\psi \ll 1$), dann ist wie in Abschnitt 2c die Grenzkonzentration α für normalen Diffusionsverlauf durch Gleichung (30) gegeben. Zur näheren Begründung der physikalischen Ursachen der Konzentrationsabhängigkeit von D_{12} kann auf Abschnitt 2c und 2d verwiesen werden.

Unter normalen Verhältnissen ist zu erwarten, daß das Verhältnis der Konzentrationen an Leerstellen $\square 2$ und Leerstellen $\square 1$ im wesentlichen gleich dem Verhältnis der Konzentrationen der Atomsorten 2 und 1 ist. Man wird ferner annehmen, daß die Sprungwahrscheinlichkeiten auf eine benachbarte Leerstelle für die Atome der Sorten 1 und 2 nicht allzu verschieden sind. Wenn also die entscheidenden Platzwechselvorgänge im wesentlichen über Leerstellen erfolgen, dann ist zu erwarten, daß die Beweglichkeiten für die verschiedenen Atomsorten von gleicher Größenordnung sind; insbesondere sollte also der Fremddiffusionskoeffizient gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten der Atome des Grundmetalles sein. Ein wesentlich größerer Fremddiffusionskoeffizient wäre nur dann zu erwarten, wenn die Existenz einer Leerstelle $\square 2$ mit benachbartem Atom 2 wesentlich energetisch begünstigt wäre im Vergleich zu einer Leerstelle $\square 1$, die nur Atome der Sorte 1 in der unmittelbaren Umgebung aufweist. Eine derartige Annahme erscheint zur Zeit wenig wahrscheinlich. In allen Fällen, wo der Fremddiffusionskoeffizient wesentlich größer als der Selbstdiffusionskoeffizient der Atome des Grundmetalles ist, wird man daher in erster Linie einen Fehlordnungs-Diffusionsmechanismus über Zwischengitterplätze annehmen.

4. Diskussion der Diffusionsmessungen von W. SEITH und Mitarbeitern.

Das Ergebnis der Berechnungen in Abschnitt 2 und 3 fassen wir kurz zusammen. In einem Substitutionsmischkristall aus zwei Bestandteilen (Grundmetall + Zusatzmetall in verdünnter Lösung) muß der Diffusionsausgleich derart erfolgen, daß gleiche Mengen der beiden Bestandteile in entgegengesetzten Richtungen diffundieren. Es ist möglich, einen derartigen Diffusionsvorgang mit Hilfe von Fehlordnungsstellen (einzelne Atome auf Zwischengitterplätzen; einzelne Leerstellen des normalen Gitters) zu beschreiben, und zwar auch dann, wenn die elementaren Platzwechselkonstanten der einzelnen Atomarten wesentlich voneinander verschieden sind, bzw. wenn die

Fremddiffusionskonstante wesentlich größer als die Selbstdiffusionskonstante des Grundmetalls ist.

Nur wenn die Fremddiffusionskonstante größenordnungsmäßig höher als die Selbstdiffusionskonstante des Grundmetalls ist, sind auch in relativ verdünnten Lösungen des Zusatzmetalls ($<1\%$) Anomalien zu erwarten. Insbesondere soll die Geschwindigkeit des Diffusionsausgleiches in charakteristischer Weise entsprechend Gleichung (32) und (36) absinken, wenn die Konzentration c_2 des Zusatzmetalles wesentlich größer als eine gewisse charakteristische Größe α wird, die durch Gleichung (18) oder (30) festgelegt wird. Dieser Sonderfall ist in der Gesamtzahl von Diffusionsversuchen wahrscheinlich nur als seltene Ausnahme vertreten. Für unsere Zwecke ist dieser Fall jedoch besonders wertvoll, da der einwandfreie experimentelle Nachweis dieser Sondererscheinungen eine wesentliche Bestätigung des angenommenen Fehlordnungs-Diffusionsmechanismus bedeuten würde. Die Durchmusterung der bisherigen Veröffentlichungen führt zu folgenden Ergebnissen.

Systematische Messungen von Fremddiffusion und Selbstdiffusion sind von W. SEITH und Mitarbeitern¹⁾ an Bleilegierungen vorgenommen worden. In Tabelle 2 sind einige Versuchswerte ver-

Tabelle 2. Beispiele, in denen eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{12} zu erwarten ist. (Beobachtungsdaten nach W. SEITH und Mitarbeitern; Diffusionskoeffizienten in $\text{cm}^2/\text{d.}$)

Nr.	System	Temp. in °C	$[D_1^0]$ ⁵⁾	D_{12} (beob.)	Meßgebiet für D_{12} : $c_2/c_1 =$	$\alpha \approx \frac{[D_1^0]}{D_{12}}$ c_1	D_{12} (max.) nach Gl. (46)
1	2	3	4	5	6	7	8
1a	Pb Au ²⁾	300	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	10^{-3} bis 10^{-4}	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$
1b	Pb Au	200	$7 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	10^{-3} „ 10^{-4}	$5 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
1c	Pb Au	150	$3 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	10^{-4} „ 10^{-5}	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$
2a	Pb Ag ³⁾	300	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	10^{-3} „ 10^{-4}	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
2b	Pb Ag	200	$7 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-3} „ 10^{-4}	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
3	Pb Mg ⁴⁾	210	$8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-2} „ 10^{-3}	$4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$

¹⁾ Vgl. als letzte zusammenfassende Darstellung: W. SEITH, Z. Elektrochem. **41** (1935) 872. ²⁾ W. SEITH und H. ETZOLD, Z. Elektrochem. **40** (1934) 830; **41** (1935) 122. ³⁾ G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. Elektrochem. **37** (1931) 528. W. SEITH und J. G. LAIRD, Z. Metallkde **24** (1932) 193. ⁴⁾ W. SEITH, E. HOFER und H. ETZOLD, Z. Elektrochem. **40** (1934) 322. ⁵⁾ W. SEITH und A. KEIL, Z. Metallkde (1933) **25** 104. Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 350.

zeichnet, wo die Vorbedingungen für die Beobachtung der genannten Sondererscheinungen erfüllt sind, sofern überhaupt Substitutionsmischkristalle vorliegen, was noch besonders zu untersuchen ist (vgl. unten). Für die Berechnung der α -Werte nach Gleichung (30) wurde zunächst angenommen, daß die beobachteten Fremddiffusionskonstanten praktisch gleich den Grenzwerten D_{12}^0 für $c_2 \rightarrow 0$ sind. Falls die beobachteten Fremddiffusionskoeffizienten kleiner sind, also die Grenzwerte höher liegen, geben die Zahlenwerte in Spalte 7 nur einen oberen Grenzwert für α .

Man erkennt aus Tabelle 2: Für die hier angeführten Meßreihen sind die Konzentrationsgebiete für c_2 nach Spalte 6 mehr oder weniger größer als die oberen Grenzwerte der α -Werte nach Spalte 7. Wenn also Substitutionsmischkristalle mit dem angegebenen Fehlordnungs-Diffusionsmechanismus vorliegen, sollte eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Fremddiffusionskoeffizienten gefunden werden. Die theoretisch angebbaren Anomalien wurden experimentell jedoch nicht gefunden. Hier können zunächst Unsicherheiten in der mathematischen Analyse der Diffusionsversuche mitspielen. Es erscheint lohnend, die Untersuchung einzelner Systeme unter den vorstehenden Gesichtspunkten zu wiederholen (vgl. unten).

Man kann weiterhin die vorliegenden Versuches noch in anderer Weise diskutieren.

Wir nehmen hierzu an, daß der Verlauf der SEITHSchen Versuche wenigstens näherungsweise den Annahmen unter III. in (Abschnitt 2d) entspricht. Gleichung (37) lehrt jedoch, daß der Fremddiffusionskoeffizient D_{12} nicht einfach beliebig groß werden kann, da mit wachsendem D_{12}^0 schließlich Gleichung (38) gesetzt werden kann. D. h. bei bekannten Selbstdiffusionskoeffizienten $[D_1]$ des Lösungsmittelmetalles, jedoch unbekanntem Wert D_{12}^0 gibt Gleichung (38) den oberen Grenzwert des Fremddiffusionskoeffizienten überhaupt an:

$$D_{12}(\text{maximal}) = [D_1^0] \cdot \frac{c_1}{\frac{1}{2}(\gamma' + \gamma'')}. \quad (46)$$

Die so berechneten Werte, die in Tabelle 2 in Spalte 8 aufgenommen wurden, sind teilweise erheblich größer als die experimentell gefundenen Werte nach Spalte 5. An dieser Diskrepanz wird in den markantesten Fällen Nr. 1b und 1c nichts Wesentliches geändert, wenn man in Formel (46) geringere Konzentrationswerte einsetzt, etwa in der Erwägung, daß die entscheidenden Meßpunkte für

die Auswertung der Experimente ganz vorzugsweise im Gebiet geringer Konzentrationen liegen.

Speziell für das System $Pb|Au$ möchten wir aus der Diskrepanz der Zahlenwerte in Spalte 5 und 8 der Tabelle 2 schließen, daß ein Substitutionsmischkristall mit Fehlordnungs-Diffusionsmechanismus nicht vorliegt, da die beobachtete Au -Transportgeschwindigkeit wesentlich größer ist als die maximal mögliche Transportgeschwindigkeit der Pb -Atome in entgegengesetzter Richtung. Dieser Schluß ist allerdings gerade hier noch nicht eindeutig, da die diffundierenden Au -Mengen infolge der sehr geringen Löslichkeit (0,03% Au) so klein sind, daß die in Abschnitt 2 d erwähnte Beteiligung von Spalten für die Aufnahme von Zwischengitterplatzatomen nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden kann; dann aber würde die Notwendigkeit einer Pb -Wanderung entgegengesetzt der Au -Wanderung entfallen.

Es ist weiter die Annahme eines Substitutionsmischkristalles mit einer Platzvertauschung benachbarter Atome zu prüfen. Hierfür haben W. SEITH und A. KEIL¹⁾ folgenden Gedankengang entwickelt.

Wenn in einem Substitutionsmischkristall der Fremddiffusionskoeffizient sehr groß ist, wenn also im Sinne obiger Annahme gegenseitige Platzvertauschungen der Atome des Zusatzmetalles und des Grundmetalles sehr häufig erfolgen, dann muß bereits durch kleine Konzentrationen des Zusatzmetalles eine erhebliche Zunahme der Beweglichkeit der Atome des Grundmetalles stattfinden. Der experimentelle Nachweis müßte durch Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten $[D_1]$ der Atome des Grundmetalles im Mischkristall mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren erfolgen.

Nach W. SEITH und A. KEIL gilt formelmäßig:

$$[D_1] = [D_1^0] \cdot \left(1 + \frac{D_{12}}{[D_1^0]} \cdot \frac{c_2}{c_1}\right) = [D_1^0] \cdot \left(1 + \frac{c_2}{\alpha}\right). \quad (47)$$

Für die Vergrößerung des Selbstdiffusionskoeffizienten $[D_1]$ im Mischkristall gegenüber dem reinen Grundmetall $[D_1^0]$ ist das zweite Glied des Klammerausdruckes maßgebend; auch hier tritt somit wieder die bereits früher besprochene charakteristische Konstante α auf, wenn unsere Gleichung (30) eingeführt wird.

SEITH und KEIL haben die durch Gleichung (47) geforderte Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten für das System $Pb|Au$ nicht gefunden. Hierdurch wird für das System $Pb|Au$

¹⁾ W. SEITH und A. KEIL, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 350.

die Annahme eines Substitutionsmischkristalles mit Platzvertauschungsmechanismus ausgeschlossen.

Als wahrscheinlichste Möglichkeit bleibt somit die Annahme, daß im System Blei|Gold überhaupt kein Substitutionsmischkristall vorliegt, sondern ein Einlagerungsmischkristall. Dafür spricht ganz wesentlich auch die absolute Größe des Fremddiffusionskoeffizienten von $\approx 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ bei 300°C , d. h. nur eine Zehnerpotenz geringer als in flüssigen Systemen, was nur verständlich ist, wenn praktisch jedes *Pb*-Atom im Zwischengitter beweglich ist.

Auch das System *Pb*|*Ag* dürfte wahrscheinlich analog als Einlagerungsmischkristall zu betrachten sein.

Die Annahme eines *Pb*—*Au*-Einlagerungsmischkristalles ist bemerkenswert, besonders da die Atomradien im Sinne von V. M. GOLDSCHMIDT nicht allzu verschieden sind (*Pb*: 1.74 \AA ; *Au*: 1.44 \AA). Dadurch wird die Annahme nahe gelegt, daß auch in anderen Bleilegierungen vom Substitutionstypus ein kleiner Bruchteil von Atomen auf Zwischengitterplätzen eingebaut ist und dadurch zum Platzwechsel befähigt wird.

In gewissem Grade erscheint der Einbau von einzelnen Atomen auf Zwischengitterplätzen in metallischen Phasen energetisch weniger ungünstig als in festen Salzen. Denn in metallischen Phasen wird von den Metallionen jeweils nur ein gewisser Bruchteil des Volums eingenommen, während das übrige Volum durch das Elektronengas beansprucht wird. Somit besteht in grober Modellvorstellung die Möglichkeit, an einzelnen Stellen das Elektronengas zu verdrängen und zwischen die Atome des regulären Gitters einzelne Fremdatome einzuführen.

Wegen der geringen Löslichkeit von *Au* bzw. *Ag* in *Pb*¹⁾ ist eine unabhängige Prüfung der Annahme eines Einlagerungsmischkristalles nicht möglich.

Hingegen erscheint eine unmittelbare Entscheidung zwischen Einlagerungs- oder Substitutionsmischkristall für das System *Pb*|*Mg* nicht aussichtslos (Messung der Dichte und röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten zwecks Berechnung der Atomzahl pro Elementarkörper). Es würde außerordentlich lohnend sein, hier nach einer Konzentrationsabhängigkeit des Fremddiffusionskoeffizienten D_{12} sowie des Selbstdiffusionskoeffizienten [D_1] zu suchen. Je

¹⁾ W. SEITH und A. KEIL, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 350.

nachdem ein Fehlordnungs- oder Platzvertauschungsmechanismus vorliegt, muß entweder D_{12} mit wachsender Konzentration c_2 abnehmen oder $[D_1]$ entsprechend zunehmen, während im Falle eines Einlagerungsmischkristalles weder für D_{12} noch für $[D_1^0]$ eine wesentliche Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten ist (vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 3).

Tabelle 3. Modellmäßige Annahmen der Diffusion und experimentelle Kriterien.

Modell	Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit	
	a) für den Selbstdiffusionskoeffizienten $[D_1]$ der Atome des Grundmetalles	b) für den Fremddiffusionskoeffizienten D_{12}
1. Einlagerungsmischkristall. . .	$[D_1] = [D_1^0]$	$D_{12} = D_{12}^0$
2. Substitutionsmischkristall:		
a) Diffusion mittels Platzvertauschung	$[D_1] = [D_1^0] \cdot (1 + c_2/\alpha)$	$D_{12} = D_{12}^0$
b) Diffusion über Zwischen- gitterplätze	$[D_1] = [D_1^0]$	} $D_{12} = \frac{D_{12}^0}{(1 + c_2/\alpha)}$
c) Diffusion über Leerstellen	$[D_1] \approx [D_1^0]^2$	

Trotz der chemisch-analytischen Schwierigkeiten erscheint es für die Auswertung dringend wünschenswert, bei den Fremddiffusionsversuchen die Anfangskonzentrationen in den verschiedenen Raumteilen von gleicher Größenordnung zu wählen und im übrigen die mittlere Konzentration möglichst stark zu variieren, also z. B.:

a) Legierung 2 % *Mg* in *Pb* diffundierend gegen 1 % *Mg* in *Pb*;

b) Legierung 0,2 % *Mg* in *Pb* diffundierend gegen 0,1 % *Mg* in *Pb*.

Experimentelle Untersuchungen dieser Art sind nach brieflicher Mitteilung von W. SEITH in Aussicht genommen.

Unter Umständen wäre auch das System *Pb* | *Cd* analog zu untersuchen, da bei genügend tiefen Temperaturen der Wert von α ziemlich klein wird und somit die geschilderten Sondererscheinungen zu

¹⁾ Da nach Abschnitt 3, Fig. 8 jede Wanderung einer Leerstelle 2 der Wanderung von je 2 Atomen der Sorte 1 in entgegengesetzter Richtung entspricht, folgt bei rein formaler Rechnung für obigen Fall 2c:

$$[D_1] = [D_1^0] \cdot \left(1 + \frac{2c_2}{\alpha}\right)$$

Praktisch ist diese Gleichung jedoch bedeutungslos, da nach den Überlegungen am Ende von Abschnitt 3 bei einer Diffusion, die wesentlich über Leerstellen erfolgt, $D_{12} = [D_1^0]$, d. h. $\alpha \sim c_1$, also $c_2/\alpha \ll 1$ zu erwarten ist, wenn nach Voraussetzung $c_2 \ll c_1$ ist.

erwarten sind. Die übrigen Bleilegierungen zeigen Fremddiffusionskoeffizienten, die ungefähr von der Größenordnung des Selbstdiffusionskoeffizienten sind, so daß Sondererscheinungen unter einigermaßen brauchbaren Versuchsbedingungen nicht zu erwarten sind.

Von W. SEITH und E. A. PERETTI¹⁾ sind neuerdings auch systematische Untersuchungen über Diffusion in Silber als Grundmetall veröffentlicht worden. Auch hier sind die Fremddiffusionskoeffizienten dem (geschätzten) Selbstdiffusionskoeffizienten des Grundmetalles einigermaßen ähnlich, so daß Sondererscheinungen nicht zu erwarten sind.

5. Weitere Möglichkeiten zur Erforschung der Elementarvorgänge bei der Diffusion in intermetallischen Verbindungen.

In einer früheren Arbeit²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß sich für den Mechanismus der Diffusion in geordneten Mischphasen (intermetallische Verbindungen) besondere Aussagemöglichkeiten ergeben. Diese Überlegungen betrafen vorzugsweise den Konzentrationsausgleich innerhalb einer geordneten Mischphase mit lokal verschiedenen Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung. Messungen dieser Art an metallischen Phasen sind noch nicht ausgeführt worden. Abgesehen von den Schwierigkeiten der experimentellen Ausführung bestehen gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten in der Auswertung, da neuere Versuche von H. REINHOLD und H. MÖHRING³⁾ an $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ zeigen, daß in derartig „halbmetallischen“ Phasen die Wirkungen des Diffusionspotentials durchaus nicht zu vernachlässigen sind. Gleichzeitig sind die Überlegungen aus Abschnitt 2 und 3 der vorliegenden Arbeit sinngemäß zu berücksichtigen. Damit wird auch für die intermetallischen Verbindungen eine Diffusionstheorie auf erweiterter Grundlage notwendig.

Aussagen über den Diffusionsmechanismus werden gedanklich einfacher erhalten, wenn die Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponenten in metallisch geordneten Mischphasen in Zusammenhang mit den Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung bestimmt werden⁴⁾.

¹⁾ W. SEITH und E. A. PERETTI, Z. Elektrochem. **42** (1936) 570. ²⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 177. ³⁾ H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. angew. Ch. **48** (1935) 709. Zur Auswertung vgl.: C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 447. ⁴⁾ Bereits kurz erwähnt bei: C. WAGNER, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 177, Abschn. 3.

Vorausgesetzt sei eine metallische geordnete Mischphase (= intermetallische Verbindung) mit möglichst geringem Fehlordnungsgrad und relativ geringen Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung. Dann ist die Zahl der Atome auf Zwischengitterplätzen im Gleichgewicht proportional der thermodynamischen Aktivität der betreffenden Atomart und die Zahl der Leerstellen innerhalb des Teilgitters dieser Komponenten umgekehrt proportional der Aktivität dieser Komponente¹⁾. Der Selbstdiffusionskoeffizientsanteil für eine Bewegung über Zwischengitterplätze ist alsdann proportional der Zahl der betreffenden Atome im Zwischengitter pro Volumeinheit anzusetzen, ebenso der Anteil für eine Bewegung über Leerstellen proportional der Leerstellenkonzentration in dem betreffenden Teilgitter. Für die Selbstdiffusionskoeffizienten $[D_1]$ und $[D_2]$ der Komponenten 1 und 2 wird gleichungsmäßig erhalten:

$$[D_1] = K_{1z} \cdot a_1 + K_{1\Box} \cdot \frac{1}{a_1}, \quad (48) \qquad [D_2] = K_{2z} \cdot a_2 + K_{2\Box} \cdot \frac{1}{a_2}. \quad (49)$$

Hierin sind die K -Größen gewisse Konstanten. Die Aktivitäten a_1 und a_2 können entweder aus Dampfdruckmessungen (Dampfdruck p proportional der Aktivität a) oder aus EMK-Messungen entnommen werden.

Da die Aktivität a_1 der Komponente jeweils symbat mit dem Molenbruch x_1 ansteigt, gelten folgende qualitative Sätze:

1. Wird gefunden, daß der Selbstdiffusionskoeffizient in einem größeren Bereich von a_1 bzw. x_1 konstant bleibt, dann ist Platzvertauschung benachbarter gleichartiger Atome in einzelnen Elementaraktien anzunehmen.

2. Wird gefunden, daß der Selbstdiffusionskoeffizient $[D_1]$ mit a_1 bzw. x_1 zunimmt, dann ist das erste Glied von Gleichung (48) überwiegend, also vorzugsweise Diffusion über Zwischengitterplätze vorhanden.

3. Wird gefunden, daß der Selbstdiffusionskoeffizient $[D_1]$ mit steigendem a_1 bzw. x_1 abnimmt, dann ist das zweite Glied von Gleichung (48) überwiegend, also vorwiegend Diffusion über Leerstellen vorhanden.

Auch hierfür sind experimentelle Untersuchungen nach brieflicher Mitteilung von W. SEITH in Aussicht genommen.

¹⁾ C. WAGNER, loc. cit., Gleichung (8a) und (8b).

Bemerkungen zur röntgenkristallographischen und elektroneninterferometrischen Bestimmung des Molekülbaues der Halogenide $C(CH_2X)_4$ ($X = Cl, Br, J$).

Von

O. Hassel und L. C. Strömmе.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 37.)

Es wird gezeigt, daß die röntgenkristallographischen Bestimmungen von G. WAGNER und G. DENGEL¹⁾ wegen zu klein gefundener Elementarkörper hin-fällig sind, und daß die Strukturen sehr kompliziert sein müssen. Die aus Elek-tronenbeugungsversuchen in Dämpfen des Bromids und Jodids von H. DE LASZLO²⁾ abgeleiteten Strukturen sind nicht imstande, die von den Verfassern erhaltenen Elektronenbeugungsaufnahmen zu erklären.

Einleitung.

Vor einiger Zeit haben G. WAGNER und G. DENGEL¹⁾ eine aus-führliche Arbeit über die Kristallstrukturen der halogenwasser-stoffsauren Ester des Pentaerythrits ($C(CH_2X)_4$) publiziert, deren Endresultat die Festlegung der Punktsymmetriegruppe C_{2h} (Sym-metrieebene mit darauf senkrechter digonaler Symmetriachse) der betreffenden Moleküle war. Da dieses Ergebnis mit unseren stereo-chemischen Grundvorstellungen unvereinbar ist, haben wir die im ersten Abschnitt unserer Arbeit wiedergegebene röntgenographische Untersuchung des Chlorids und Bromids ausgeführt. Obwohl die Ergebnisse der Elektronenbeugungsversuche H. DE LASZLOS in Dämp-fen des Jodids und des Bromids in besserer Übereinstimmung mit bewährten stereochemischen Vorstellungen stehen, hielten wir es für angebracht, die schon vorhandenen Präparate auch in dieser Rich-tung hin zu untersuchen. Unsere diesbezüglichen Resultate finden sich im zweiten Abschnitt der Arbeit. In einem dritten Abschnitt haben wir ganz kurz das Gesamtergebnis unserer Untersuchungen diskutiert.

¹⁾ G. WAGNER und G. DENGEL, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 382. Vgl. auch die Dissertation von G. DENGEL, Würzburg 1931. ²⁾ H. DE LASZLO, C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 2235.

1. Röntgenkristallographische Untersuchung.

Die drei Präparate $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2Br)_4$ und $C(CH_2J)_4$ wurden nach bekannten Methoden hergestellt, und zwar in derselben Weise wie von WAGNER und DENGEL beschrieben. Drehaufnahmen des Chlorids und des Bromids um die Richtungen $[010]$ (Nadelachse) und um die in der Plättchenebene gelegene dazu senkrechte Richtung $[001]$ konnten leicht erhalten werden. Dagegen ist die Einstellung um die $[100]$ -Richtung recht umständlich und bei den in Frage kommenden großen Perioden (siehe weiter unten) nur schwer mit der notwendigen Präzision durchführbar. Die Aufnahmen des Chlorids und des Bromids zeigten große Übereinstimmung untereinander. Drehdiagramme um die c -Achse ($[001]$) zeigten außer den nach WAGNER und DENGEL zu erwartenden Schichtlinien noch fünf „Zwischenschichtlinien“ an, wovon die in der Mitte liegende am stärksten erscheint. Die $[001]$ -Periode ist somit in Wirklichkeit sechsmal so groß, wie sie von WAGNER und DENGEL gefunden wurde. Die b -Periode ($[010]$) schien uns im Falle des Chlorids von derjenigen Größe zu sein, die von den soeben erwähnten Forschern angegeben worden ist. Im Falle des Bromids treten jedoch schon in normal belichteten Aufnahmen deutliche Zwischenschichtlinien auf beiden Seiten der nach WAGNER und DENGEL einzig zu erwartenden Schichtlinien auf. Die Lage dieser neuen Schichtlinien zeigt, daß die Periode der erwähnten Forscher zu vervierfachen ist, daß mit anderen Worten die neuen Schichtlinien die Ordnungszahlen 1, 3, 5, 7 und 9 haben, während die Schichtlinien Nr. 2 und 6 besonders schwach sein müssen. In den Fig. 1 und 2 sind Drehdiagramme des Bromids um $[001]$ bzw. um $[010]$ reproduziert.

Die Einstellung der dritten Periode der betreffenden Gitter, diejenige der Richtung $[100]$, ist, wie oben gesagt, nicht ohne bedeutende Schwierigkeiten mit so großer Präzision durchführbar, daß schwache Zwischenschichtlinien erfaßt werden können. Es gelang uns jedoch ohne Mühe, Diagramme des Chlorids um diese Richtung herzustellen, die außer den nach WAGNER und DENGEL zu erwartenden noch weitere Schichtlinien zeigen, die eine Verdoppelung ihrer a -Periode verlangen. Statt ein Molekül enthält die Elementarzelle, deren Kanten die Richtungen der kristallographischen Hauptachsen haben, somit mindestens 48 Moleküle.

Wir geben in der Tabelle 1 Schichtlinienvermessungen wieder, die die gute numerische Übereinstimmung der von uns gefundenen und

der von WAGNER und DENGEL ermittelten Perioden zeigen mögen (solange wir von den obenerwähnten zusätzlichen Schichtlinien absehen). Es kann somit nicht bezweifelt werden, daß in beiden Unter-

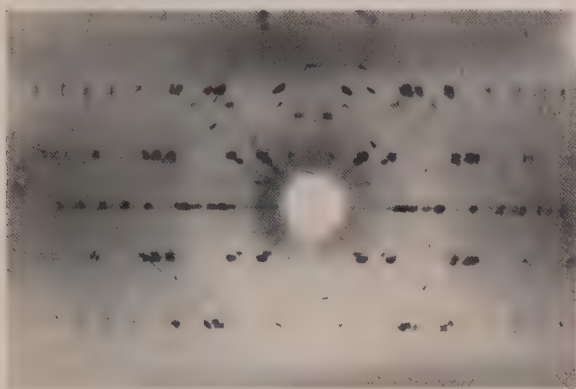


Fig. 1. Drehdiagramm von $C(CH_2Br)_4$ um $[0\ 0\ 1]$. Cu-Strahlung.



Fig. 2. Drehdiagramm von $C(CH_2Br)_4$ um $[0\ 1\ 0]$. Cu-Strahlung.

suchungen dieselben Kristallarten untersucht worden sind. Die Verhältnisse liegen hier also völlig anders als im Falle des CJ_4 bzw. CBr_4 , wo wir¹⁾ aus Schichtlinienvermessungen BRAVAIS-Gitter ab-

¹⁾ CHR. FINBAK und O. HASSEL, "Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 301.

leiteten, die mit früher¹⁾ ebenfalls mittels Schichtlinienvermessungen bestimmten BRAVAIS-Gittern inkommensurabel sind.

Tabelle 1. Identitätsperioden von $C(CH_2Cl)_4$ bzw. $C(CH_2Br)_4$.
 CuK_α -Strahlung. $\lambda = 1.539 \text{ \AA}$.

Starke Schicht- linie Nr.	$2e$	μ	Periode	Mittel
$C(CH_2Cl)_4$ [1 0 0]				
1	1.50	$12^\circ 54'$	7.07	$I_{100} = 6.94$
2	3.25	$26^\circ 23'$	6.92	
3	6.00	$42^\circ 30'$	6.83	
um [0 1 0]				
1	1.66	$14^\circ 12'$	6.26	$I_{010} = 6.27$
2	3.68	$29^\circ 19'$	6.28	
um [0 0 1]				
1	1.90	$16^\circ 10'$	5.53	$I_{001} = 5.54$
2	4.38	$33^\circ 42'$	5.55	
$C(CH_2Br)_4$ [0 1 0]				
1	1.645	$14^\circ 5'$	6.32	$I_{010} = 6.32$
2	3.66	$29^\circ 9'$	6.32	
um [0 0 1]				
1	1.83	$15^\circ 35'$	5.73	$I_{001} = 5.73$
2	4.17	$32^\circ 29'$	5.73	

2. Elektroneninterferenzaufnahmen der Dämpfe von $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2Br)_4$ und $C(CH_2J)_4$.

Die oben zitierte Arbeit von H. DE LASZLO über das Bromid und Jodid führt zu dem Ergebnis, daß die Halogenatome in beiden Fällen in einer Ebene gelegen sind, die dann auch das Zentralkohlenstoffatom enthalten muß. Obwohl die von DE LASZLO gefundene Anordnung der Atome unter Zugrundelegung plausibler Atomabstände eine nicht unerhebliche Deformation der normalen (tetraedrischen) Valenzwinkel der vier äußeren Kohlenstoffatome verlangt, sind diese Strukturen natürlich nicht eher zu verwerfen, als experimentelle Gründe gegen ihre Richtigkeit gebracht werden können.

Die von uns benutzte Apparatur war im Prinzip dieselbe, die von DE LASZLO benutzt wurde²⁾. Sie unterschied sich von der seinen in der Konstruktion des unteren (Kamera-)Teiles, in dem die photographischen Platten liegen, und darin, daß die Düse durch die der

¹⁾ H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1820. ²⁾ Vgl. H. DE LASZLO, Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 662.

Dampf herausströmt, beim Arbeiten des Apparates von außen zentriert werden konnte, so daß der Elektronenstrahl dieselbe ohne Streifung durchquert. Außerdem hatten die Diaphragmen der Blende einen etwas größeren Durchmesser (0.3 mm), was die Intensität des Strahles bedeutend erhöht, ohne die Schärfe des Bündels schädlich zu beeinflussen. Das letztere konnte aus der großen Schärfe der Goldfoliendiagramme gefolgert werden, die zwecks Justierung der Spannung in passenden Zeitabständen aufgenommen wurden. Die Ablesung der Spannung im Augenblick der Exponierung erfolgte mittels eines Präzisions-Millivoltmeters, durch das die Hochspannung über einen Widerstand von etwa 40 Megohm zur Erde abgeleitet ist. Diese Widerstände befinden sich in Transformatoröl, welches durch fließendes Wasser gekühlt wird. Die Hochspannungsquelle liefert Gleichstrom der in Frage kommenden Größe (~ 35 kV) mit Schwankungen kleiner als $\pm 0.5\%$. Kamerateil und Entladungsrohr wurden beide mittels Öldiffusionspumpen evakuiert.

Tabelle 2.

S -Werte der Maxima und Minima des $C(CH_2X)_4$ ($X = Cl, Br, J$).

<i>Cl</i>		<i>Br</i>			<i>J</i>		
Die Verfasser		Die Verfasser DE LASZLO			Die Verfasser DE LASZLO		
<i>S</i>		<i>S</i>			<i>S</i>		
Min.	Max.	Min.	Max.	Max.	Min.	Max.	Max.
	2.80	3.90				4.48	4.46
	4.95		4.70	4.60		6.17	6.06
6.03		5.80			6.90		
	6.73		6.50	6.37		7.35	7.30
7.50		7.20			7.93		
	8.15		7.80	7.73		8.30	
8.95		8.45			8.93		
	9.50		8.80			9.50	
10.47		9.55			9.90		
	11.02		10.05			10.45	
11.95							
	12.50						
13.65							
	14.40						

In der Tabelle 2 sind für alle drei Halogenide die S -Werte $\left(S = 4\pi \frac{\sin \theta/2}{\lambda}\right)$ der vermessenen Maxima und Minima zusammengestellt; im Falle des Bromids und Jodids auch die von DE LASZLO angegebenen Maxima. Man erkennt, daß die von uns gefundenen inneren Maxima recht gut mit den von DE LASZLO angegebenen über-

einstimmen, daß von uns jedoch eine Reihe Maxima mit größeren S -Werten gefunden wurden. Die theoretischen („visuellen“) Intensitätskurven des Bromids und des Jodids stimmen für kleinere S -Werte, wie schon aus der Arbeit DE LASZLOS zu entnehmen ist, recht gut mit den visuellen Intensitätskurven überein, falls die von ihm angegebenen Modelle zugrunde gelegt werden. Dies ist für größere S -Werte jedoch keineswegs mehr der Fall. Wir geben in der Fig. 3 die berechnete Kurve des Bromids wieder. Die nach unten gerichteten Pfeile geben die Lagen der beobachteten Maxima, die nach oben gerichteten diejenigen der beobachteten Minima an.

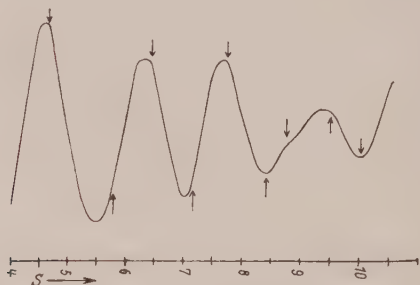


Fig. 3. Theoretische „visuelle“ Intensitätskurve des $C(CH_2Br)_4$ nach DE LASZLOS.

Die Annahme, daß in sämtlichen Verbindungen die Halogenatome genau in einer Ebene liegen, ist an und für sich wenig plausibel, da sie eine vom Chlorid zum Jodid zunehmende, ganz bestimmte Verzerrung der normalen Valenzwinkel der äußeren C -Atome verlangt. Es ist aber möglich, auch unter Aufrechterhaltung normaler, regulärtetraedrischer Valenzwinkel die Halogenatome in eine Ebene zu bringen; es zeigt sich jedoch, daß die aus diesen Modellen berechnete Intensitätsverteilung auch nicht imstande ist, die experimentell gefundenen Maxima und Minima zu erklären. Wir haben versucht, unter Aufrechterhaltung einer Symmetrie¹⁾ der Moleküle, die mit ihrer Dipolfreiheit verträglich ist, und unter Annahme plausibler Atomabstände ($C-C=1.54$, $C-Cl=1.76$, $C-Br=1.93$ und $C-I=2.12$) Modelle zu konstruieren, die alle gefundenen Maxima und Minima mit genügender Annäherung zu erklären vermögen, jedoch

¹⁾ Die jedenfalls angenäherte Dipolfreiheit des Bromids in Gasform ist durch Molekularstrahlversuche J. ESTERMANNs nachgewiesen worden. Vgl. Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 287. (B) **20** (1933) 195.

ohne wirklichen Erfolg. Für kleinere Abbeugungswinkel scheint ein Modell mit den Halogenatomen in einem ebenen Quadrat den Vorzug zu verdienen, bei größeren Abbeugungswinkeln paßt ein Modell, in dem die Halogenatome regulärtetraedrisch oder nahezu regulärtetraedrisch angeordnet sind, viel besser.

3. Diskussion der Ergebnisse.

Durch die oben mitgeteilten Untersuchungen ist nachgewiesen worden, daß die Röntgenuntersuchungen von WAGNER und DENGEL schon in der Festlegung der Elementarkörper der in Frage kommenden Kristalle fehlerhaft sind, und die prinzipiellen Schwierigkeiten, zu denen ihre Arbeit geführt hat, sind damit behoben. Die Bestimmung der betreffenden Kristallstrukturen wäre sicher von großem Interesse, aber bei den in Frage kommenden großen Perioden mindestens sehr mühevoll. Es mag überraschen, daß verhältnismäßig so einfache Moleküle in derart komplizierten Gittern kristallisieren. Die Ursache mag darin zu suchen sein, daß wegen des Vorhandenseins von vier einfachen $C-C$ -Bindungen im Molekül die Moleküle im Kristall nicht alle die gleiche Gestalt besitzen. Sollte dies der Fall sein, wird die vollständige Strukturbestimmung natürlich außerordentlich schwierig.

Zur Erklärung des Befundes, daß keine einfache, feste Atomordnung gefunden werden konnte, die den Intensitätsverlauf der Elektroneninterferenzdiagramme der Dämpfe in zufriedenstellender Weise zu erklären vermag, scheint es notwendig zu sein, eine gewisse innere Beweglichkeit der Moleküle anzunehmen. Genauere Aussagen hierüber wären vorläufig noch verfrüht; Aufnahmen der Dämpfe bei höheren Temperaturen sind geplant und werden vielleicht einige Schlüsse gestatten.

Oslo, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung,
Oktober 1937.

Röntgenographische Untersuchungen im System $Mn-P$.

Von

O. Årstad und H. Nowotny.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 11. 37.)

Bis 50 Atom-% P wurde neben den bekannten Phasen MnP und Mn_2P noch eine Verbindung Mn_3P gefunden, die mit Fe_3P isomorph ist.

1. Die Herstellung der Proben erfolgte durch Zusammenschmelzen von pulverförmigem Mangan und rotem Phosphor in abgeschlossenen Quarzröhren. Die auftretenden Phasen wurden durch Pulveraufnahmen ermittelt; als Eichsubstanz war $NaCl$ zugemischt. Wie aus den Gitterkonstanten (Tabelle 1) ersichtlich, haben die Phasen Mn_3P und Mn_2P kein merkliches Lösungsvermögen für die Komponenten. Ebenso zeigen die Abmessungen der Mn -Zelle keine Änderung mit steigendem Phosphorgehalt. Auch bei Annahme gleicher Atomradien von Mn und P ¹⁾ werden die Homogenitätsbereiche dieser drei Phasen bei Raumtemperatur nur wenige Prozente umfassen.

Tabelle 1.

Zusammensetzung, quadratische Form und Dichte der Legierungen.

Nr.	Atom-% P	Phase	$10^8 \cdot \sin^2 \theta$ für $FeK\alpha$	Dichte
1	0	α - Mn	$11'81 (h^2 + k^2 + l^2)$ ber.	(7'3)
2	8'5	α - Mn + wenig Mn_3P	$11'81 (h^2 + k^2 + l^2)$ $11'1_5 (h^2 + k^2) + 44'2 l^2$	$6'78$
3	10'6	α - Mn + Mn_3P	$11'1_5 (h^2 + k^2) + 44'2 l^2$	$6'58$
4	20'0	wenig α - Mn + Mn_3P	$11'1_5 (h^2 + k^2) + 44'2 l^2$	$6'64$
5	23'8	Mn_3P + wenig Mn_2P	$11'1_5 (h^2 + k^2) + 44'2 l^2$ $33'7_5 (h^2 + h k + k^2) + 78'4 l^2$	$6'75$
6	30'4	Mn_2P	$33'7_5 (h^2 + h k + k^2) + 78'4 l^2$	$6'27$
7	37'1	Mn_2P + wenig MnP	$33'7_5 (h^2 + h k + k^2) + 78'4 l^2$ $26'8 h^2 + 33'9 k^2 + 92'9 l^2$	$5'97$
8	45'5	wenig Mn_3P + MnP	$26'8 h^2 + 33'9 k^2 + 92'9 l^2$	$5'77$

Die experimentell gefundenen Dichtewerte stimmen mit den aus den röntgenographischen Daten berechneten gut überein.

¹⁾ G. Hägg, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsalensis (4) 7 (1934) Nr. 1.

Mit Hilfe thermischer Analyse des Systems $Mn-MnP$ fanden kürzlich BILTZ und WIECHMANN ¹⁾ die zwei Verbindungen Mn_4P und Mn_2P , dagegen wurden die in der Literatur angegebenen Verbindungen Mn_5P_2 ²⁾ und Mn_3P_2 ³⁾ nicht gefunden. Unsere, mit denen von WIECHMANN übereinstimmenden Röntgenaufnahmen, lassen sich vollständig durch das Vorhandensein der Phase Mn_3P deuten. Für eine Verbindung Mn_4P liegen dagegen keine Anzeichen vor. Abgeschreckte Legierungen der Zusammensetzung Nr. 4 zeigen vorwiegend die Linien von Mn_2P und nur schwach die von Mn_3P . Es kann also die peritektische Reaktion: Schmelze $- Mn_2P = Mn_3P$ unterdrückt werden. Da bereits unterhalb 25 Atom % P Mn_2P auftritt, besteht die Neigung zur Bildung eines instabilen Systems ($Mn-Mn_2P$). Das Zustandsdiagramm dürfte demnach dem des Systems $Fe-FeP$ weitgehend analog sein ⁴⁾.

2. Die Phase MnP , die deutlich ferromagnetisch ist ⁵⁾, kristallisiert rhombisch (V_h^{16}), fast $NiAs$ -Typ, und besitzt folgende Gitterkonstanten: $a = 3.167$; $b = 5.905$; $c = 5.249^6)$. Aus der quadratischen Form der Tabelle 1 ergibt sich: $a = 3.171$; $b = 5.907$; $c = 5.250$. Die Phase Mn_2P fand FYLKING ⁶⁾ isomorph mit Fe_2P (D_{3h}^{13}) mit den Achsen: $a = 6.08$; $c = 3.45$, was wir bestätigen können. Aus den Eichaufnahmen für Mn_2P ergaben sich: $a = 6.07_0$; $c = 3.45_1$.

3. Die Phase Mn_3P ⁷⁾. Sie ist wie Mn_2P schwach ferromagnetisch und konnte in Form dünner Nadeln mit zum Teil sehr gut ausgebildeten Prismenflächen erhalten werden. Der Kristall besteht aus Mn_2P und Mn_3P derart, daß in den Einkristall von Mn_2P eine orientierte Ausscheidung von Mn_3P stattfindet. Nadelachse ist in beiden Phasen $[001]$, wie die Drehkristallaufnahme (Fig. 1) deutlich zeigt. Nicht nur die Lage der Röntgeninterferenzen, sondern auch die Intensitätsfolge ist wegen des fast gleichen Streuvermögens von Mn und Fe vollkommen übereinstimmend mit der von Fe_3P ⁸⁾. Eine WEISSENBERG-Aufnahme um $[001]$ (Äquator) zeigt wie bei Fe_3P die LAUE-Symmetrie C_{4h} . In der Umzeichnung lassen sich die reziproken

¹⁾ W. BILTZ und F. WIECHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937) 117. F. WIECHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **234** (1937) 130. ²⁾ S. ZEMCZYZNY und N. ERLEROW, Z. anorg. allg. Chem. **57** (1908) 241. ³⁾ E. WEDEKIND und T. VETL, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (II) **40** (1907) 1268. ⁴⁾ M. HANSEN, Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin: J. Springer 1936, S. 711. ⁵⁾ L. F. BATES, Proc. Roy. Soc. London (A) **117** (1928) 680. ⁶⁾ K. E. FYLKING, Ark. Kem. Mineral. Geol. **11** (1934) Nr. 48. ⁷⁾ A. SCHROTTER, Ber. Wien. Akad. **1** (1849) 305. ⁸⁾ G. H. GÖ, loc. cit.

Gitter der beiden Kristallarten Mn_2P und Mn_3P leicht trennen. Die Achsenlängen der tetragonalen Elementarzelle von Mn_3P betragen: $a = 9'160$; $c = 4'599^1$). Die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle berechnet sich zu $8'02 \approx 8$. Mit dem Auslöschungsgesetz: hkl nur mit $h+k+l=2n$ kommen als charakteristische Raumsysteme C_{4h}^5 ,

II. Schichtlinie von Mn_3P -

I. Schichtlinie von Mn_2P -

I. Schichtlinie von Mn_3P -

Äquator →



Fig. 1. Drehkristallaufnahme von Mn_2P , Mn_3P um $[001]$.

C_4^5 , S_4^2 , C_4^6 in Frage. Als wahrscheinlichste Raumgruppe kann in Analogie mit Fe_3P S_4^2 angesehen werden mit einer 8-zähligen allgemeinen Punktlage. Entsprechende isomorphe Phasen wurden auch in den Systemen $Cr-P$ und $Ni-P$ gefunden. Die Gitterkonstanten sind für Cr_3P $a = 9'12_6$ Å; $c = 4'56_0$ Å, und für Ni_3P $a = 8'91_7$ Å; $c = 4'39_0$ Å.

Die Parameter sollen noch bestimmt werden.

¹⁾ Fe_3P : $a = 9'090$; $c = 4'446$.

Über die Veränderung des Absorptionsspektrums von Chromkomplexsalzen beim Einbau von schwerem Wasser und von schwerem Ammoniak.

Von

Bernd Duhm.

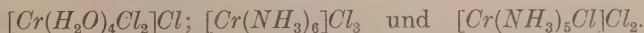
(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 37.)

Es wurde an einer Reihe von Chromkomplexsalzen die Änderung des linienhaften Absorptionsspektrums beim Einbau von schwerem Wasserstoff untersucht. Es ergaben sich Linienverschiebungen, welche ein Zusammenrücken der Liniengruppen und eine gemeinsame Verschiebung bedeuten. Das Zusammenrücken ist durch das kleinere Feld der schweren Isotopen zu erklären.

Einleitung.

Bisher ist der Einfluß, den der Ersatz des Kristallwassers durch schweres Wasser auf die Absorption fester Körper hat, beim Chromalaun¹⁾, beim Uranylнитрат²⁾, bei den Praseodymsalzen³⁾ und beim Kupfersulfat⁴⁾ untersucht worden. Da es nur zu einem kleinen Teil gelang, die Ursachen der hierbei auftretenden Linienverschiebungen und sonstigen Veränderungen in den verschiedenen Spektren zu klären, und manche Anzeichen darauf hinweisen, daß die anfangs zur Erklärung angenommene reine Wirkung der Masse mindestens nicht die alleinige Ursache für das veränderte Aussehen der D_2O -Spektren sein kann, ist es wünschenswert, die Wirkung des Einbaus von schwerem Wasserstoff an weiteren Salzen zu studieren. Für die Wahl der Chromkomplexsalze sprach vor allem die Möglichkeit, nicht nur die Absorption der Salze mit H_2O und D_2O , sondern auch die der Salze mit NH_3 und ND_3 untersuchen zu können, da auch die letzteren verhältnismäßig scharfe Linien haben. Wegen der erheblichen Herstellungsschwierigkeiten der schweren Wasserstoff enthaltenden Salze konnten die Messungen vorläufig nur an drei verschiedenen Salzen vorgenommen werden:



¹⁾ G. Joos und H. Böhm, Z. techn. Physik **11** (1935) 433. ²⁾ G. Joos und B. Duhm, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **2** (1936) 123. ³⁾ A. Merz, Ann. Physik **28** (1937) 570. ⁴⁾ B. Duhm, Z. Physik (im Druck).

Versuchsanordnung.

Alle drei Verbindungen standen nur in Form von mikrokristallinen Pulvern zur Verfügung. Sie wurden in dünner Schicht zwischen zwei Glasplatten gebracht und teils bei der Temperatur der flüssigen Luft, teils bei der des flüssigen Wasserstoffes mit dem Licht einer Bogenlampe durchstrahlt. Als Spektralapparat diente ein Glasspektrograph der Firma Steinheil mit einer Lichtstärke von 1 : 10 und einer mittleren Dispersion von 40 Å/mm in dem benutzten Gebiet. Wegen der erforderlichen, möglichst großen Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung wurden die Aufnahmen, die die Neonlinien als Vergleichsspektrum enthielten, sowohl mit einem Meßmikroskop ausgemessen als auch mit einem Zeißschen Photometer durchregistriert. Die Genauigkeit der Wellenlängenangaben beträgt je nach der Schärfe 0.3 bis 1 Å.

Herstellung der Salze¹⁾.

Da nur beschränkte Mengen schweren Wassers zur Verfügung standen, mußten von den gewöhnlichen Methoden abweichende Herstellungsmöglichkeiten gefunden und angewandt werden, die es gestatteten, mit wenigen Kubikzentimetern D_2O auszukommen. Da sich aus dem $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ das Wasser nicht ohne gleichzeitige Zerstörung des Salzes austreiben läßt, wurde als Ausgangsmaterial reinstes wasserfreies $CrCl_3$ von Schering und Kahlbaum benutzt. Diese im allgemeinen wasserunlösliche Substanz geht in Anwesenheit von naszierendem Wasserstoff in Lösung. Eine abgewogene Menge $CrCl_3$ wurde in eine entsprechende Menge schweren Wassers gebracht. Beim Durchleiten einer einzigen Gasblase getrockneten Chlorwasserstoffes setzt die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung ein. Bei geeigneter Abmessung der schweren Wassermenge kristallisiert auf diese Weise die ganze Substanzmenge als grünes $[Cr(D_2O)_4Cl_2]Cl$ aus.

Zur Herstellung der ammoniakhaltigen Salze wurde ebenfalls $CrCl_3$ als Ausgangssubstanz verwandt, das sich in verflüssigtem Ammoniak löst. Hierbei bildet sich Chlorpurpureochromichlorid und Luteochromichlorid, und zwar je nach der Reaktionstemperatur mehr von der einen oder der anderen Komponente. Diese beiden Bestandteile des erhaltenen Salzgemisches lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit voneinander trennen.

¹⁾ Herrn Dr. H. BROCKMANN möchte ich für seine wertvollen Ratschläge zur Darstellung der Verbindungen herzlich danken.

Die ND_3 -haltigen Salze wurden nach diesem Prinzip in einer Vakuumapparatur hergestellt. Zu einer in einem kleinen Kolben befindlichen Menge Magnesiumnitrid (Mg_3N_2) wurde bei geringem Druck mit Hilfe eines Temperaturgefälles immer so viel D_2O herüber destilliert, bis der Druck durch die ND_3 -Bildung auf etwa 1 Atm. wieder angestiegen war. Das schwere Ammoniak wurde nun in den stark ausgepumpten anderen Teil der Apparatur gelassen, wo es nach dem Durchgang durch Trockenmittel zur völligen Wasserentfernung noch durch auf etwa -50° gehaltene Kühlschlangen strömte, um sich dann in einem mit flüssiger Luft gekühltem Bombenrohr als festes Ammoniak zu sammeln. Dies wurde so oft wiederholt, bis das in dem Bombenrohr eingefrorene Ammoniak der eben falls dort befindlichen $CrCl_3$ -Menge entsprach. Nach Abschmelzen des Bombenrohres wurde dieses langsam auf Zimmertemperatur gebracht, wobei sich die Umsetzung vollzog. Die sorgfältige Trocknung war notwendig, da sonst keine Reaktion erfolgte. Um das über schüssige ND_3 nicht zu verlieren, wurde das Rohr bei der Temperatur der flüssigen Luft geöffnet, wieder an die Apparatur angesetzt und das Ammoniak wiederum durch Temperaturgefälle in ein anderes Rohr destilliert. Das gewonnene Salzgemisch wurde in reinem D_2O gelöst und im Vakuum filtriert. Als Rückstand blieb rotes $[Cr(ND_3)_5]Cl(Cl_2)$ zurück, während aus dem Filtrat nach einer früher beschriebenen Methode¹⁾ gelbes $[Cr(ND_3)_6]Cl_3$ auskristallisiert wurde.

Ergebnisse.

Während die teils recht breiten Linien der ammoniakhaltigen Salze bei einer Temperaturerniedrigung von 83 K (flüssige Luft) auf 20° K (flüssiger Wasserstoff) an Schärfe gewinnen, tritt beim $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ keine merkliche Verschmälerung auf, doch läßt sich auch bei diesen Linien das Maximum der Absorption noch recht genau feststellen. Im Durchschnitt konnten die Wellenlängen auf $\pm 0.5 \text{ \AA}$ genau bestimmt werden, während in einer Arbeit von Joos und SCHNETZLER²⁾ infolge der wesentlich kleineren Dispersion und der höheren Temperatur nur eine Genauigkeit von $\pm 5 \text{ \AA}$ erreicht wurde. Der bei einer Reihe von Linien auftretende geringe Unterschied dieser λ -Werte mit den hier gemessenen ist hierdurch bedingt. Außerdem wurden beim Purpureo- und Luteosalz noch weitere Linien

1) B. DUHM, Z. Physik (im Druck).
Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 1.

2) G. Joos und K. SCHNETZLER,

gefunden. Beim Lutesosalz werden diese Linien bei den gewöhnlichen Aufnahmebedingungen von der breiten Absorptionsbande der flüssigen Luft verdeckt. Sie können dadurch sichtbar gemacht werden, daß man die sonst übliche Umhüllung des Wasserstoff-DEWAR-Gefäßes mit flüssiger Luft wegläßt. Bei diesem Salz fällt noch auf, daß eine

Tabelle I. Wellenlängen, Isotopenverschiebung und Temperaturverschiebung der Linien der Chromkomplexsalze.

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$				$[Cr(NH_3)_6Cl]Cl_2$			
λ_H in Å bei 83° K	$\lambda_H - \lambda_D$ in Å bei 83° K	$\lambda_{20^\circ K} - \lambda_{83^\circ K}$ in Å		λ_H in Å bei 20° K	$\lambda_H - \lambda_D$ in Å bei 20° K	$\lambda_H - \lambda_D$ in Å bei 83° K	$\lambda_{20^\circ K} - \lambda_{83^\circ K}$ in Å
Tritt nicht bei 20° K auf } 7050	— 1'6	↑		6748'4	+ 3'1	+ 1'5	— 1'5
	6988	— 2'2	gerade noch	6668'1	+ 2'8	+ 1'3	1'8
Tritt nur bei 20° K auf } 6970'2			meßbare Rot-	6634'6	↑	↑	1
	6926'6	— 3'4	verschiebung	6610'7			1'9
	6878'3	— 7		6554'8	ND ₃ -Linien nicht gefunden		0'2
	6864'1	— 6'9		6545'3			1'5
	6810'6 u	— 6'2		6487'2			1'2
	6787 u			6467'4			2'6
	6620		↓	6440'4			1'1
				6434'8			3'2
				6416'8			↑
5000 u u				6411			bei 83° K : verwaschen
4847 u u				6359'1	↓	↓	↓

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$		
λ_H in Å bei 83° K	$\lambda_H - \lambda_D$ in Å	$\lambda_{20^\circ K} - \lambda_{83^\circ K}$ in Å
6597'7	+ 3'1 u	↑
6594'1		
6590'6	+ 3'1 u	
6588		
6500'5 u	— 4'8 u	keine Temperatur- verschiebung
6481'3 u	— 2'7 u	
6357'5	↑	
6348'7		
6315'9	ND ₃ -Linien nicht gefunden	↓
6302'9		
6294'7		
6281'4		
6269'3	↓	↓

bei Joos und SCHNETZLER als einfach angegebene Linie infolge der größeren Dispersion und der tieferen Temperatur in vier außerordentlich scharfe Linien aufgespalten ist.

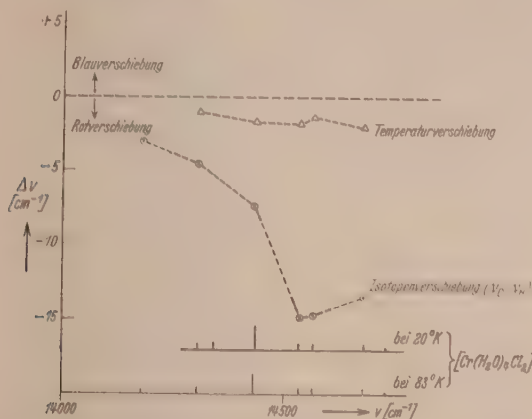


Fig. 1. Spektrum, Temperatur- und Isotopenverschiebung von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

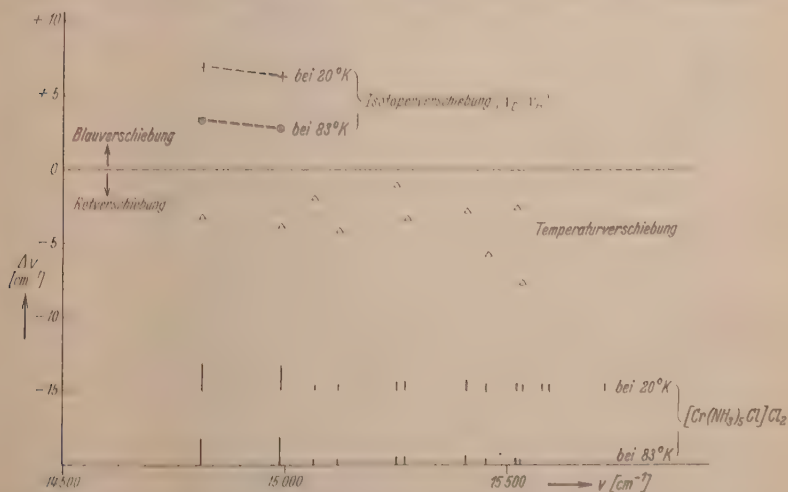


Fig. 2. Spektrum, Temperatur- und Isotopenverschiebung von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Bei dem Übergang von 20° K zu 83° K erhielt man beim Purpureosalz eine Rotverschiebung von durchschnittlich 2 Å, beim $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ eine gerade noch meßbare Rotverschiebung, während das Lutesosalz keinerlei Temperaturverschiebung zeigt (Fig. 1, 2 und 3). Außerdem

tritt beim Spektrum des $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ bei Temperaturänderung eine sehr merkwürdige Erscheinung auf. Die bei 83° K vorhandene Linie $\lambda = 7050 \text{ \AA}$ verschwindet bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes, während jetzt eine neue Linie $\lambda = 6970,2 \text{ \AA}$ auftaucht. Das Verschwinden der Linie bei Temperaturerniedrigung ist dadurch zu erklären, daß sie vom oberen Niveau des aufgespaltenen Grundterms ausgeht, das bei der tieferen Temperatur nicht mehr ausreichend besetzt ist. Denn nach dem BOLTZMANN Prinzip verhalten sich bei der Frequenzdifferenz von 126 cm^{-1} die Besetzungszahlen bei

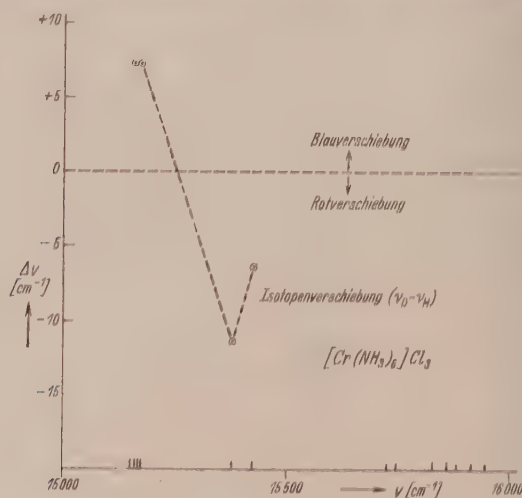


Fig. 3. Spektrum und Isotopenverschiebung von $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$.

83° K zu denen bei 20° K wie 1000 : 1. Hingegen scheint das Auftreten einer neuen Linie bei 20° K kaum verständlich, wenn man nicht annimmt, daß diese Linie auch bei höherer Temperatur vorhanden ist, nur in so stark verbreiteter Form, daß sie sehr schlecht wahrnehmbar ist. Dagegen spricht allerdings, daß gerade bei diesem Salz bei Temperaturerniedrigung keine merkliche Verschmälerung und damit verbundene Intensitätssteigerung auftritt, und daß bei 83° K keine Andeutung einer Linie an der betreffenden Stelle zu sehen ist. Als letzte Möglichkeit bleibt, daß bei der tiefen Temperatur eine andere Auswahlregel für die Übergänge gilt.

Was nun die Veränderungen beim Isotopeneinbau anbetrifft, so erhält man mehr oder weniger starke Linienverschiebungen in der

Größe von 2 bis 7 Å teils nach langen, teils nach kurzen Wellen hin. In Fig. 1, 2 und 3 sind die Wellenzahlen der Verschiebungen als Funktion der Wellenzahlen selbst aufgetragen. Ferner fehlen in den ND_3 Salzen die schwächeren Linien gänzlich, obwohl die Intensität der stärkeren ungefähr gleich der bei den NH_3 Salzen beobachteten ist. Der Grund dafür dürfte in einer verstärkten kontinuierlichen Absorption des D Salzes in dem betreffenden Spektralgebiet liegen, die die Beobachtung der linienhaften Absorption aufs äußerste erschwert.

Bei der Deutung des Materials muß man unterscheiden zwischen einer gemeinsamen Verschiebung aller Linien und einer Zusammendrängung oder Ausweitung einzelner Liniengruppen. Der erste Effekt kann nur eine Wirkung des verschieden starken Feldes sein. Der zweite kann sowohl auf eine Feldwirkung wie auf eine Massenwirkung zurückgeführt werden. Diese liegt dann vor, wenn die Liniengruppe durch eine Überlagerung von Oszillationen entsteht, weil bei schwereren Bestandteilen das $h\nu$ der Oszillation kleiner ist.

In Übereinstimmung mit allen anderen Beobachtungen ist niemals eine Ausweitung gefunden worden, sondern nur eine mehr oder weniger große Zusammendrängung der D Spektren gegenüber den H -Spektren.

Diese Zusammendrängung läßt an sich keine Entscheidung zu, ob die Aufspaltung auf einer Feldwirkung oder auf Oszillationen beruht, da beide Wirkungen im gleichen Sinn verlaufen. Doch sprechen alle anderen Anzeichen dafür, daß es sich bei den hier auftretenden Liniengruppen nicht um Oszillationen, sondern um durch das Kristallfeld bedingte Aufspaltungen handelt. Aus der Verringerung der Aufspaltungen folgt daher wiederum, daß das Feld der schweren Molekel kleiner als das der entsprechenden H Molekeln ist.

Die Gesamtverschiebung dagegen ist beim $[Cr(D_2O)_4Cl_2]Cl$ nach langen, beim Uranylnitrat und beim Purpureosalz nach kurzen Wellen gerichtet.

Bei den Chromsalzen besteht zwischen Temperatur und Isotopenverschiebung im Gegensatz zum Uranylnitrat ebensowenig ein Zusammenhang wie bei den Praseodymsalzen.

Herrn Prof. Dr. Joos möchte ich für ausgiebige Diskussion der Ergebnisse meinen herzlichen Dank aussprechen.

II. Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

November 1937.

Photochemische Untersuchungen im SCHUMANN-Ultraviolett Nr. 5. Die photochemische Methanzerersetzung¹⁾.

Von

W. Groth.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Hansischen Universität.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 37.)

Methan von Atmosphärendruck wird in Versuchen mit variiertem Strömungsgeschwindigkeit mit den Resonanzlinien des Xenons (1470 Å und 1295 Å) bestrahlt. Die Absorption des Methans für diese Wellenlängen wird bestimmt, und die Primär- bzw. Sekundärprodukte der photochemischen Zersetzung sowie ihre Quantenausbeute werden ermittelt. Aus den Versuchsergebnissen wird ein Mechanismus des photochemischen Methanzerfalls gefolgert.

1. Einleitung.

Das Methanmolekül erwies sich bei allen Gasreaktionen, in denen es bisher untersucht wurde, als ein äußerst stabiles Gebilde. So ergab sich aus zahlreichen Versuchen²⁾, daß das Methan im Gegensatz zu allen anderen Kohlenwasserstoffen mit *H*- (bzw. *D*-)Atomen selbst bei Temperaturen von etwa 220° C noch nicht nachweisbar reagiert, während es andererseits bei der Einwirkung von *H*- und *D*-Atomen auf eine Reihe anderer Verbindungen als Endprodukt erhalten wird³⁾. HARTECK und KOPSCH⁴⁾ wiesen nach, daß auch die Reaktion von Methan mit *O*-Atomen, die aus der Gasentladung gewonnen wurden.

¹⁾ W. GROTH und H. LAUDENKLOS, Naturwiss. **24** (1936) 796, 828. ²⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 64. H. V. WARTENBERG und G. SCHULTZE, Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 1. K. H. GEIB und P. HARTECK, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 1. K. H. GEIB und E. W. R. STEADIE, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 215. N. R. TRENNER, K. MORIKAWA und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics **5** (1937) 203. K. H. GEIB und E. W. R. STEADIE, Trans. Roy. Soc. Canada (III) **29** (1935) 91. E. W. R. STEADIE, Canad. J. of Res. (B) **15** (1937) 264. ³⁾ Siehe: K. H. GEIB, Ergebn. exakt. Naturwiss. **15** (1936) 68. ⁴⁾ P. HARTECK und U. KOPSCH, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 327.

äußerst träge ist. Ebenso zeigten mehrere photochemische Versuche mit Quecksilbersensibilisierung¹⁾ – und eigene Experimente bestätigten dieses Ergebnis – die große Stabilität der Methanmolekel: es ergab sich, daß angeregte Quecksilberatome das Methan bei Zimmertemperatur außerordentlich wenig angreifen, obgleich die eingestrahlte Energie von 112 kcal sicher zur Dissoziation des Methans ausreichen würde. [Als obere Grenze der Dissoziationsenergie der Methanmolekel gaben POLANYI und HARTEL²⁾ 110 kcal an; TRENNER MORIKAWA und TAYLOR³⁾ finden 108 ± 3 kcal; PATAT⁴⁾ leitet als untere Grenze den Wert von 103 kcal ab.] Dieses Resultat ist in bester Übereinstimmung mit früheren Versuchen von ZEMANSKY⁵⁾ und von BATES⁶⁾, die einen außerordentlich kleinen Wirkungsquerschnitt des Methanmoleküls für die Auslöschung der *H γ* -Resonanz feststellten⁷⁾.

Die direkte photochemische Zersetzung konnte bisher noch nicht untersucht werden, weil das Methan bei Schichtdicken von einigen Zentimetern merklich erst unterhalb von 1500 Å zu absorbieren beginnt⁸⁾, und weil in diesem Wellenlängengebiet keine Lichtquelle von ausreichender Intensität zur Verfügung stand. Nachdem die HARTECKSche Xenonlampe zu einer brauchbaren Lichtquelle im Gebiet unterhalb von 1500 Å entwickelt worden war⁹⁾, erschien es des-

1) H. S. TAYLOR, W. S. BENEDICT und K. MORIKAWA, *J. Amer. chem. Soc.* **57** (1935) 383. K. MORIKAWA, W. S. BENEDICT und H. S. TAYLOR, *J. chem. Physics* **5** (1937) 212. E. W. R. STEADIE und N. W. F. PHILLIPS, *J. chem. Physics* **4** (1936) 461. A. FARKAS und H. W. MELVILLE, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **157** (1936) 625. 2) H. V. HARTEL und M. POLANYI, *Z. physik. Chem. (B)* **11** (1931) 97. 3) N. R. TRENNER, K. MORIKAWA und H. S. TAYLOR, *J. chem. Physics* **5** (1937) 203. 4) F. PATAT, *Z. physik. Chem. (B)* **32** (1936) 274. 5) M. W. ZEMANSKY, *Physic. Rev.* **36** (1930) 919. 6) J. R. BATES, *J. Amer. chem. Soc.* **52** (1930) 3825; **54** (1932) 569. 7) Aus den Versuchen von ST. V. BOGDANDY und M. POLANYI (*Z. Elektrochem.* **33** (1927) 554) über die Einwirkung von Chloratomen, die durch Umsetzung von Na mit Cl_2 erzeugt sind, auf Methan und aus der photochemischen Chlorierung von Methan von A. COERN und H. CORDES (*Z. physik. Chem. (B)* **9** (1930) 1) folgt, daß das Reaktionsvermögen von Chloratomen gegen Methan wesentlich größer ist als das von Wasserstoffatomen, obgleich die Wärmetönung der Reaktionen $CH_4 + H = CH_3 + H_2$ und $CH_4 + Cl = CH_3 + HCl$ praktisch gleich ist (siehe K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, *Grundlagen der Photochemie*, S. 221). 8) S. LIESON, *Astroph. J.* **63** (1926) 73. H. HESE, A. ROSE und R. GRÄFIN zu DOHNA, *Z. Physik* **81** (1933) 745. A. B. F. DUNCAN und J. P. HOWE, *J. chem. Physics* **2** (1934) 851. Siehe auch: H. SPONER, *Molekülspektren*. 9) W. GROTH, *Z. physik. Chem. (B)* **37** (1937) 307.

halb von besonderem Interesse, die Reaktionsprodukte und die Quantenausbeute des photochemischen Methanzerfalles in Gasphase zu untersuchen und seinen Mechanismus aufzuklären¹⁾.

2. Experimentelles.

A. Die Lichtquelle.

Die als Lichtquelle verwendete Xenonlampe ist bereits in einer früheren Arbeit²⁾ genauer beschrieben worden. Sie sendet durch ein Flußspatfenster mit einer für den Strahlendurchgang wirksamen Öffnung von 2'5 cm² eine Gesamtintensität von $4 \cdot 10^{16}$ Quanten sec im äußersten Ultraviolett in den Reaktionsraum von etwa 7 cm³ Volumen. Die Gesamtintensität verteilt sich auf die beiden Resonanzlinien des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å in einem Verhältnis, das je nach der Beschaffenheit des Flußspats in meßbarem Grade schwankt.

B. Die Gasreinigung.

Auf die Reinigung des verwendeten Methans mußte aus zwei Gründen besondere Sorgfalt verwendet werden. Erstens lagen die zu erwartenden Mengen der Reaktionsprodukte in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-6}$ der Gesamtmenge; zweitens ist sowohl die Absorption der als Verunreinigung auftretenden Kohlenwasserstoffe Äthan, Äthylen und Acetylen³⁾ (siehe Teil 3, in dem die Methanabsorption für die verwendeten Wellenlängen bestimmt wird) als auch, wie aus früheren Arbeiten⁴⁾ bekannt ist, ihre Reaktionsfähigkeit mit H- bzw. D-Atomen, und damit wahrscheinlich auch mit intermediär auftretenden Methyl- bzw. Methylenradikalen wesentlich größer als die des Methans. Die Reinigung mußte deshalb außerordentlich weit

¹⁾ Während diese Arbeit im Gange war, erschien eine Notiz von LEIGHTON und STEINER (J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1823), die den Methanzerfall mit Hilfe eines Wasserstoffkontinuums untersuchten und folgende qualitativen Angaben machten, die durchaus mit den Ergebnissen dieser Arbeit zur Übereinstimmung gebracht werden können: Quantenausbeute des photochemischen Methanzerfalls in der Größenordnung 1; Reaktionsprodukte: Wasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (wahrscheinlich Äthylen) im molekularen Verhältnis von etwa 4:1, daneben höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe. ²⁾ W. GROTH, Z. physik. Chem. (B) **1937** 307. ³⁾ Siehe: H. SPONER, Molekülspektren, W. C. PRICE, Physic. Rev. **45** (1934) 843; **47** (1935) 444. G. SCHEIBE und H. GRIENEISEN, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 52. ⁴⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 64. H. v. WARTENBERG und G. SCHULTZE, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 1. K. H. GEIB und E. W. R. STEADIE, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 215.

getrieben werden; die Verunreinigungen des verwendeten Gases lagen in der Größenordnung von 10^{-6} der Gesamtmenge.

Das Methan wurde einer Bombe entnommen und durchströmte zur Grobreinigung eine Batterie von Waschflaschen mit konzentrierter Kalilauge (CO_2), alkalischem Natriumhydrosulfit (O_2), ammoniakalischem Kupferchlorür (C_2H_2 usw.), rauchender Schwefelsäure (C_2H_4 usw.) und konzentrierter Schwefelsäure. Dann wurde es in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß ausgefroren. Um die Auskondensation zu stabilisieren, wurde dem Methan aus einer Bombe mit reinstem Elektrolytwasserstoff 10% Wasserstoff zugefügt; im ganzen System herrschte dann Atmosphärendruck, und das Methan blieb — infolge der Wärmezufuhr durch den Wasserstoffstrom — flüssig, obgleich sein Schmelzpunkt bei -184°C liegt, so daß etwa nicht in den Waschflaschen absorbiert Sauerstoff und Spuren von Stickstoff durch den Wasserstoffstrom herausgespült werden konnten. Das Methan wurde, nach dem der Wasserstoff durch oft wiederholtes Abpumpen und Auftauenlassen so weit entfernt war, daß der Sättigungsdruck des reinen Methans übrigblieb, mit flüssigem Sauerstoff gekühlt und in ein zweites Ausfriergefäß (A_2) destilliert, das mit flüssiger Luft gekühlt war (siehe Fig. 1). Dieses stand durch eine Kapillare (K_1) mit einem dritten (A_3) in Verbindung, unter Zwischenschaltung eines Quecksilberventiles ($Hg\ V$), das diese Verbindung bei Erreichung eines vorgegebenen Dampfdruckes unterbrach. Durch ein Kältebad wurde die Temperatur des Methans auf -190 bis -191°C einreguliert, während es durch die Kapillare sehr langsam in das dritte, mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriergefäß destillierte: die Destillationsdauer betrug für 8 Liter Gas von Atmosphärendruck 6 bis 7 Stunden. Dadurch wurde erreicht, daß stets eine Verdampfung aus der flüssigen Phase stattfand. Bei einer Verdampfung des festen Methans dagegen — wie sie auch bei der Abdestillation von der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes auf die der flüssigen Luft ohne Zwischenschaltung einer Kapillare infolge der Abführung der Verdampfungswärme eintritt — reichern sich an der Oberfläche des Festkörpers die Verunreinigungen an und gehen mit ihrem vollen Dampfdruck über.

Nach zehnmaliger Destillation war ein Reinheitsgrad von $1:10^6$ erreicht; nur soweit gereinigtes Methan wurde für die photochemischen Versuche verwendet.

Um zu entscheiden, wie weit diese Methode es gestattet, kleinste Mengen Fremdgase aus einer großen Methanmenge zu entfernen,

wurden zu 8000 cm^3 Methan von Atmosphärendruck 9.7 cm^3 Äthylen von 15 mm Hg gegeben, also eine Menge, die sich zur Gesamtmenge etwa wie $1:40000$ verhält. Nach viermaliger Destillation war das Fremdgas bis auf 8% der Ausgangsmenge zurückgewonnen worden.

Die Rückgewinnung erfolgte in der Weise, daß das nicht übergegangene Methan mit dem Fremdgas durch abgepumpte flüssige Luft in einem kleinen Ausfriergefäß (G_1) ausgefroren wurde. Nachdem die flüssige Luft nach Abstellen der Pumpe ihre normale Temperatur erreicht hatte, wurde das Methan, das dann einen Dampfdruck

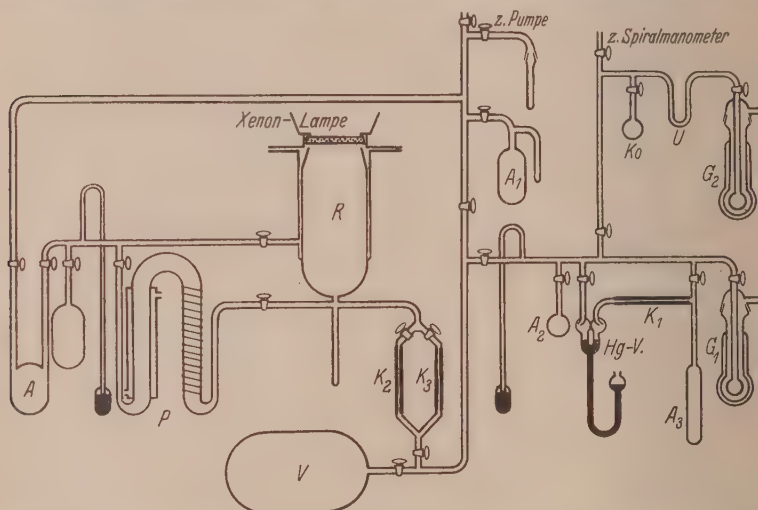


Fig. 1. P Kreislumpumpe, R Reaktionsgefäß, V Volumen von 8 Liter , A , A_1 , A_2 , A_3 Ausfriergefäße, K_0 Absorptionskohlegefäß, K_1 , K_2 , K_3 Kapillaren, G_1 , G_2 Ausfriergefäße für abgepumpte flüssige Luft, $Hg-V$ Quecksilberventil, U U-Rohr.

von etwa 17 mm hatte, kurz abgepumpt und das verbleibende Restgas in ein Volumen von 9.7 cm^3 destilliert, das aus einem U-Rohr (U), einem Ausfriergefäß von 1.0 cm^3 Volumen (G_2) und einem BODENSTEINSchen Quarzspiralmanometer bestand.

C. Kreislaufversuche.

Absorptionsmessungen (siehe Teil 3) ergaben, daß Methan in einer Schichtdicke von einigen Zentimetern erst bei hohen Drucken (Atmosphärendruck) einen merklichen Teil des eingestrahltten Lichtes absorbiert. Um Kreislaufversuche mit Methan bei Atmosphären-

druck machen zu können, wurde eine Pumpe verwendet, die aus einem weiten, U-förmig gebogenen Glasrohr (*P*) bestand, dessen einer Schenkel durch einen elektrisch geheizten Ofen auf 200° bis 250° C erhitzt wurde, während der andere durch eine Wasserkühlung auf 12° C gehalten werden konnte¹⁾. Diese Pumpe stand durch kurze, möglichst weite Glasrohre mit dem Reaktionsgefäß in Verbindung, das ebenfalls aus gewöhnlichem Glas bestand und durch einen Metallschliff vor dem Fluoritfenster der Xenonlampe befestigt war. Die durch die Erwärmung und Abkühlung bewirkte Änderung der Dichte des Methans in den beiden Schenkeln erzeugte eine Druckdifferenz an den Enden der Pumpe. Nach dem POISEUILLESchen Gesetz ließ sich berechnen, daß das Gas in diesem System mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 cm³ pro Sekunde zirkulierte.

Das Reaktionsgefäß bestand — wie schon in früheren Arbeiten beschrieben wurde — aus einem weiteren, äußeren Metallrohr, in das ein Glasrohr eingekittet war. Dieses hatte einen Durchmesser, der etwas größer war als der für den Strahlendurchgang wirksame Durchmesser des Fluoritfensters. Das Gas strömte in dem Zwischenraum der beiden Rohre auf das Fenster zu und durch das innere Glasrohr ab. Dadurch wurde erstens vermieden, daß die Reaktionsprodukte unmittelbar mit Metall, Fett usw. in Berührung kamen, und zweitens, daß die nicht vom Methan absorbierte Strahlung im äußersten Ultraviolett Metall- oder gefettete Schliffteile trafen. Leerversuche hatten nämlich ergeben, daß selbst bei vergoldeten und ausgeglühten Metallteilen durch die Strahlung der Xenonlampe erhebliche Mengen von Gasen aus den immer noch vorhandenen Wasser- bzw. Fettresten photochemisch gebildet werden.

Die Verbindung mit der Pump- und der Analysenapparatur ist aus der Fig. 1 ersichtlich. Die Pumpenanordnung bestand aus einer dreistufigen Quecksilberstahlpumpe mit einer vorgeschalteten Ölpumpe.

D. Strömungsversuche.

Es war in den Kreislaufversuchen nicht möglich, die entstandenen Reaktionsprodukte während der Belichtung zu entfernen. Um festzustellen, ob die Weiterzersetzung der primären Produkte der

¹⁾ Eine derartige Umlaufpumpe ist als „Thermosyphon“ von G.-M. SCHWAB, R. STAEGE und H. H. v. BAUMBACH, Z. physik. Chem. (B) **21** (1935) 65 beschrieben worden. Ferner: M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **43** (1937) 463.

photochemischen Methanzersetzung eine Rolle spielt, wurden deshalb Versuche gemacht, bei denen das Gas nur einmal mit einer regulierbaren Strömungsgeschwindigkeit durch das Reaktionsgefäß geleitet wurde.

Zu diesem Zweck wurde eine größere Menge des Gases im Ausfriergefäß *A* (siehe Fig. 1) ausgefroren. Durch Senken des Gefäßes mit flüssiger Luft wurde das Methan auf Atmosphärendruck gebracht und strömte dann unter Zwischenschaltung eines Puffervolumens von etwa 1 Liter Inhalt in das vor der Xenonlampe befindliche Reaktionsgefäß — das gleiche, das bei den Kreislaufversuchen verwendet wurde. Von hier konnte es durch zwei Kapillaren verschiedenen Durchmessers (K_2 und K_3), von denen die eine außerdem zur Veränderung des Strömungswiderstandes elektrisch geheizt werden konnte, in ein großes evakuiertes Volumen von 8 Liter Inhalt (*V*) strömen. Da die Strömungsgeschwindigkeit durch eine Kapillare der Druckdifferenz $p_1^2 - p_2^2$ an ihren Enden proportional ist, und da das Gas in allen Versuchen nur bis zu einem Druck von $\frac{1}{2}$ Atm. in das Auffangvolumen einströmte, änderte sich die Strömungsgeschwindigkeit während eines Versuches nur im Verhältnis 1 : 0.75. Ihr Anfangswert bei völlig evakuiertem Auffangvolumen wurde von 80 bis 300 cm³ Gas von Atmosphärendruck pro Minute variiert.

Druckmessungen erfolgten mit einem MacLEODschen Manometer oder mit Hilfe eines Quecksilberventils, das gleichzeitig Überdrucke innerhalb der Apparatur verhinderte.

E. Die Analysenapparatur.

Es war zu erwarten, daß die Methanzersetzung außer Kohlenwasserstoffen auch Wasserstoff ergeben würde. Die Menge des gebildeten Wasserstoffes wurde auf folgende Art quantitativ bestimmt:

Nach der Belichtung wurde das Methan mit den Reaktionsprodukten aus der Kreislaufapparatur bzw. dem Auffangvolumen in ein kleines Ausfriergefäß (G_1) kondensiert, das mit abgepumpter flüssiger Luft gekühlt werden konnte. Bei einem Dampfdruck der flüssigen Luft von 4 mm, bis zu dem man mit einer schnellsaugenden zweistufigen Ölpumpe gelangen kann, — entsprechend einer Temperatur von -214°C — hat das Methan nur noch einige Hundertstel Millimeter Dampfdruck, alle anderen Kohlenwasserstoffe also noch erheblich weniger. Der Wasserstoff, der bei dieser Temperatur prak-

tisch allein übrigblieb, wurde nun in einem Gefäß mit Absorptionskohle von 14.0 cm^3 Volumen (*Ko*) absorbiert. Das Kohlegefäß war mit einem BODENSTEINSchen Quarzspiralmanometer und mit einem weiteren Ausfriergefäß von 1.0 cm^3 Volumen verbunden. Dieses diente dazu, die geringen Methanmengen, die mit dem Wasserstoff in der Kohle absorbiert worden waren, nach dem Erwärmen der Kohle durch abgepumpte flüssige Luft auszufrieren, wonach die Wasserstoffmenge ermittelt werden konnte. Das Gesamtvolumen von Kohlegefäß, Manometer und dem kleinen Ausfriergefäß wurde bei Kühlung des Ausfriergefäßes auf -214°C zu 34.3 cm^3 bestimmt.

Die durch die photochemische Zersetzung des Methans gebildeten Kohlenwasserstoffe — es kamen Äthen, Äthylen, Acetylen und höhere Kohlenwasserstoffe in Betracht — blieben mit dem nicht zersetzten Methan im ersten mit abgepumpter flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefäß zurück. Die Trennung der gebildeten Kohlenwasserstoffe vom Methan erfolgte nach dem gleichen Verfahren, das schon bei der Gasreinigung beschrieben und gewöhnlich viermal wiederholt wurde. Es ergab sich, daß weitere Destillationen nur noch vernachlässigbar kleine Zunahmen des Restgases bewirkten.

Die bei jeder Destillation übrigbleibenden, höher als das Methan siedenden Kohlenwasserstoffe wurden in das kleine Volumen von 9.7 cm^3 destilliert, das aus dem U-Rohr (*U*), dem kleinen Ausfriergefäß von 1.0 cm^3 Volumen und dem Spiralmanometer bestand. In diesem Volumen wurde durch Vergleich mit einem Äthylen-Tensions-thermometer eine Dampfdruckkurve aufgenommen, die eine weitgehende Identifizierung der Restgase ermöglichte.

Da es sich herausstellte, daß bei allen Versuchen Acetylen gebildet wurde, wurde das Restgas dann in einigen $\frac{1}{10} \text{ cm}^3$ ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert. Die Rotfärbung durch das entstehende Kupferacetylid zeigte in allen Fällen qualitativ das Vorhandensein von Acetylen an; gelegentlich wurde durch titrimetrische Bestimmung des Kupfers aus dem gebildeten Kupferacetylid das Acetylen auch auf diese Art quantitativ bestimmt.

3. Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Versuche, die sich infolge der sehr langwierigen Destillationen über eine verhältnismäßig lange Zeit erstreckten, sind in der Fig. 2 graphisch dargestellt. Sie zeigt die Mengen der entstandenen Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffmoleküle in Ab-

hängigkeit von der Menge der absorbierten Lichtquanten, d. h. — da die Intensität der Xenonlampe nicht geändert wurde — in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

Die Zahl der vom Methan pro Sekunde absorbierten Lichtquanten wurde auf folgende Art bestimmt. Die Gesamtzahl der von der Xenonlampe in den Reaktionsraum gesendeten Quanten ergibt sich — wie schon in früheren Arbeiten gezeigt wurde — aus der beim Durchleiten von Sauerstoff gebildeten Ozonmenge. Der vom Methan absorbierte Bruchteil dieser Intensität wurde — wie ebenfalls früher genauer beschrieben wurde — dadurch bestimmt, daß die Reaktionskammer mit einem zweiten Flußspatfenster

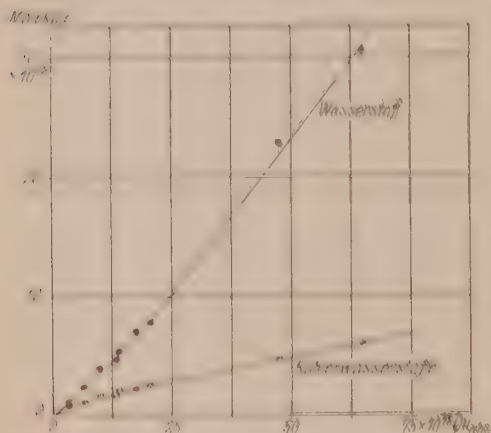


Fig. 2. Zahl der photochemisch gebildeten Wasserstoff- (●) und Kohlenwasserstoffmoleküle (○) in Abhängigkeit von der Zahl der absorbierten Lichtquanten (d. h. in Abhängigkeit von der Belichtungszeit).

zweiten Flußspatfenster verschlossen und die aus dem zweiten Fenster austretende Intensität einmal bei Hochvakuum im Reaktionsgefäß, dann bei Füllung mit Methan von Atmosphärendruck gemessen wurde.

Um die Verteilung der absorbierten Intensität auf die beiden Resonanzlinien des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å festzulegen, wurden Aufnahmen mit einem kleinen, selbstgebauten Flußspatspektrographen nach CARIO und SCHMIDT-OTT¹⁾ hinter dem zweiten Flußspatfenster gemacht. Es zeigte sich, daß auch bei sehr langer Belichtungszeit die kürzere Wellenlänge bei einem Methandruck von 760 mm Hg im Reaktionsgefäß nicht mehr durchgelassen wurde, während die längere Wellenlänge gegen die Aufnahmen, die bei Hochvakuum im Reaktionsgefäß gemacht wurden, nur leicht geschwächt erschien. Aus der gesamten absorbierten Energie einer

¹⁾ G. CARIO und H. D. SCHMIDT-OTT, Z. Physik 60 (1931) 719.

seits und der bei diesen Aufnahmen bekannten Verteilung der Intensität der Lampe auf die beiden Xenonresonanzlinien andererseits ergab sich – bei Berücksichtigung der Absorption des zweiten Flußspatfensters und bei Annahme vollständiger Absorption der kürzeren Wellenlänge – für die Wellenlänge 1470 Å eine Absorption von 13 %.

Die Gesamtaborption des Methans für die beiden Wellenlängen wurde unter den gleichen Annahmen berechnet. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Druck im Reaktionsgefäß in mm Hg	Lichtintensität hinter dem 2. Flußspatfenster in willkürlichen Einheiten	Absorption des Methans bei 39 cm Schichtdicke unter Berücksichtigung der Absorption des 2. Fensters und Annahme vollständiger Absorption der kurzwelligen Linie
$< 1 \cdot 10^{-6}$	0.57; 0.57; 0.58	—
84	0.53; 0.53; 0.54	11%
760	0.42; 0.43; 0.42; 0.43	32%

Es muß betont werden, daß in der Bestimmung der absorbierten Intensität eine der Hauptfehlerquellen der Ergebnisse liegt. Durch den Sauerstoff wird nämlich bei Atmosphärendruck die gesamte eingestrahlte Intensität schon in unmittelbarer Nähe des Lampenfensters (einige 1_{100} mm Schichtdicke) absorbiert. Da das Methan sehr viel weniger stark absorbiert, geht aus geometrischen Gründen ein Teil der Lichtintensität verloren. Die Xenonlampe sendet wenig gerichtetes Licht, dessen Geometrie rechnerisch nicht erfäßbar ist, in den Reaktionsraum, und bei schwacher Absorption erreicht ein Teil dieser Strahlung die Gefäßwände. Die angegebenen Mengen von gebildeten Molekülen können deshalb nur als eine untere Grenze angesehen werden; infolge der geometrischen Unsicherheit kann ein Fehler von etwa 20 % entstehen, so daß die Konstanz der Lichtintensität, die unter 1% liegt, in diesem Fall leider nicht ausgenutzt werden konnte.

Aus der Fig. 2 ist ersichtlich, daß pro absorbiertes Quant bei den verwendeten Belichtungszeiten zwischen 0.35 und 0.5 Wasserstoffmoleküle gebildet werden, und zwar werden bei den kleinsten angewendeten Belichtungszeiten etwa 0.35 Wasserstoffmoleküle pro $h\nu$ erzeugt, während diese Menge mit steigender Belichtungszeit beständig anwächst. [Die eingetragenen Meßpunkte sind Mittelwerte aus zwei

bis fünf Messungen; die Belichtungszeiten betrugen von einigen Minuten (kürzeste Strömungsversuche) bis zu mehreren Stunden (längste Kreislaufversuche).]

Die Menge der erzeugten Kohlenwasserstoffe dagegen ist wesentlich geringer; sie beträgt bei den kürzesten Versuchen etwa die Hälfte der Wasserstoffmolekeln, also etwa 0,17 Moleküle pro absorbiertes Quant und fällt mit steigender Belichtungszeit bis auf weniger als ein Fünftel der Wasserstoffmenge, also auf ungefähr 0,10 Moleküle pro absorbiertes Quant.

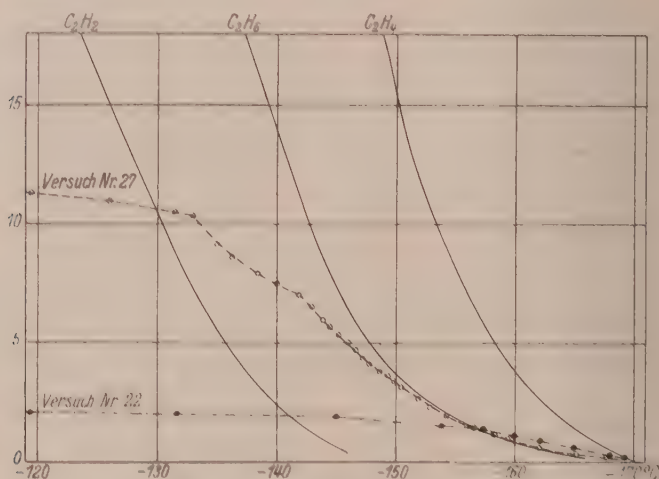


Fig. 3. Dampfdruckkurven der bei Kreislaufversuchen (Versuch 27) und bei Strömungsversuchen (Versuch 22) gebildeten Kohlenwasserstoffe. (Zum Vergleich sind die Dampfdruckkurven von Äthylen, Äthan und Acetylen eingezeichnet.)

Was die Art der gebildeten Kohlenwasserstoffe betrifft, so geben die in der Fig. 3 wiedergegebenen Dampfdruckkurven, die mit Hilfe eines Äthyltensionsthermometers aufgenommen wurden, eine erste Möglichkeit ihrer Identifizierung.

Als Beispiele sind ein Versuch mit langer Belichtungszeit (Nr. 27, Kreislaufversuch) und mit kurzer Belichtungszeit (Nr. 22, Strömungsversuch) gewählt worden. Es ist siehe Kurve Nr. 27 deutlich, daß sowohl Äthylen als auch Äthan und Acetylen gebildet werden in einer Zusammensetzung, die von der Belichtungszeit abhängig ist. So ist erkennbar, daß im Versuch 22 trotz der wesentlich geringeren Gesamtmenge mehr Äthylen gebildet worden ist als im

Versuch 27. Eine weitere Identifizierung aus der Dampfdruckkurve ist bei Versuch 22 allerdings nicht möglich: die Gesamtmenge betrug 9.7 cm^3 von 2.7 mm Druck bei 23° C . Die Reaktion mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gab auch im Falle dieser geringen Gas-mengen eine deutliche Rotfärbung, so daß die Bildung von Acetylen unter allen Versuchsbedingungen sichergestellt ist. Die Kurve Nr. 27 läßt ferner keinen Zweifel, daß auch Äthan in größeren Mengen entsteht, dessen Bildung deshalb auch bei den Versuchen mit kleiner Belichtungszeit anzunehmen ist.

4. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Der photochemische Methanzerfall hat in vieler Hinsicht mit der Ammoniakzersetzung durch ultraviolettes Licht Ähnlichkeit: es ist also ebensowenig wie beim Ammoniak eine einfache Kinetik der sich an den Primärzerfall anschließenden Reaktionen zu erwarten, um so weniger, als beim Methan eine Reihe von stabilen Zwischenprodukten entsteht, die den Zerfallsmechanismus komplizieren. Der Ammoniakzerfall ist auch durch eine große Zahl von Untersuchungen¹⁾ noch nicht völlig geklärt worden: diese Arbeit soll deshalb als ein erster Versuch zur Aufklärung des photochemischen Methanzerfalls betrachtet werden, dem bis zur völligen Klarstellung weitere Untersuchungen folgen müssen.

Wenn auch aus spektroskopischen Gründen ein Zerfall des Methans nach der Gleichung



wohl nicht von vornherein auszuschließen ist – Herr Prof. HUND war so freundlich, diese Ansicht zu bestätigen –, so machen die gefundenen Wasserstoffmengen von 0.35 bis höchstens 0.5 Wasserstoffmolekülen pro absorbiertes Quant diesen Mechanismus doch sehr unwahrscheinlich, da ja nach Gleichung (1) mit Folgereaktionen die Quantenausbeute für die Wasserstoffmoleküle mindestens 1 sein müßte, da bei diesem Primärprozeß eine Rekombination nach allem, was bisher bekannt ist, sehr unwahrscheinlich ist.

Für den Primärprozeß bleibt deshalb nur



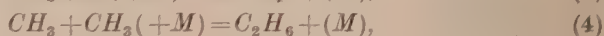
übrig.

¹⁾ Siehe z. B.: L. FARKAS und P. HARTECK, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 257.

Für das Auftreten von Methylradikalen sprechen außerdem die verhältnismäßig großen Mengen von Äthan, und ferner ist als Argument für den Zerfall nach Gleichung (2) die Tatsache anzuführen, daß der Abstand der beiden H -Atome in der Methanmolekel, die bei einem Zerfall nach Gleichung (1) gleichzeitig abgespalten werden müßten, 1·8 Å beträgt¹⁾, während er in einer normalen Wasserstoffmolekel nur 0·75 Å ist²⁾.

Die nach Gleichung (2) entstandenen H -Atome und CH_3 -Radikale mit der Parawasserstoffmethode nachzuweisen, war – wie sich leicht abschätzen ließ – nicht aussichtsreich. Bei einer Lebensdauer der H -Atome von höchstens 10^{-3} Sekunden³⁾ werden die Parawasserstoffmoleküle in der verwendeten Versuchsanordnung bei einer Reaktionszeit von weniger als 1 Sekunde nur etwa 1000 Zusammenstöße mit H -Atomen erleiden, so daß keine leicht meßbare Parawasserstoffumwandlung eintreten kann.

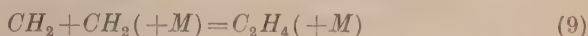
Für die primär nach Gleichung (2) entstandenen H -Atome und CH_3 -Radikale bestehen eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten. Wegen der geringen Reaktionsfähigkeit der H -Atome gegenüber Methan und der Unmöglichkeit der Reaktion von Methylradikalen mit Methan müssen die H -Atome und CH_3 -Radikale trotz ihrer geringen Konzentration von etwa $\frac{1}{10^9}$ untereinander abreagieren. Folgende Reaktionen kommen in Betracht:



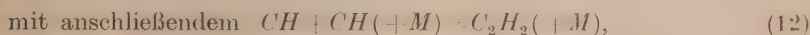
Während es sicher ist, daß Reaktion (8) stets einen Dreierstoß erfordert, läßt sich bei den Reaktionen (3) und (4) nicht mit Sicherheit sagen, ob sie im Zweier- oder im Dreierstoß verlaufen. Da es sich bei den Endprodukten um Moleküle mit 4 bis 8 Atomen handelt, ist die Bildung eines langlebigen Assoziationsproduktes mit nachträglicher Stabilisierung recht wahrscheinlich. Daß die Rekombination von CH_3 -Radikalen und H -Atomen zu Methan nach Gleichung (3) erfolgt, ist durch die Beobachtung von Methan bei der

¹⁾ Siehe: H. SPONER, Molekülspektren, Bd. I. S. 82. ²⁾ R. T. BURGE, Intern. Critic. Tables V. S. 414. ³⁾ K. H. GEIG und P. HARTECK, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 849.

ehung (3) in der Tat eintritt, folgt aus den Versuchen mit kurzer Belichtungszeit, bei denen trotz der Bildung von relativ großen Äthylenmengen nur etwa 0.35 H_2 -Moleküle pro absorbiertes Quant gebildet werden. Falls Äthylen das einzige Reaktionsprodukt wäre, müßten aber bei den beiden Bildungsmöglichkeiten: erstens nach Gleichung (5) mit gleichzeitiger Rekombination der H -Atome nach (8) und zweitens nach Gleichung (7) mit der Folgereaktion



pro absorbiertes Quant 1.0 Wasserstoffmoleküle gefunden werden. Das bei allen Versuchen nachgewiesene Acetylen hat — analog dem Äthylen — zwei Entstehungsmöglichkeiten:



zwischen denen bisher nicht unterschieden werden kann. In beiden Fällen würden 1.5 Wasserstoffmoleküle pro absorbiertes Quant gebildet werden.

Sobald die Konzentrationen der auf diesen Wegen gebildeten Sekundärprodukte der photochemischen Methanzeretzung eine merkliche Größe erreicht haben, d. h. Bruchteile von Promillen überschreiten, werden auch die Reaktionen der H -Atome und der CH_3 -Radikale mit ihnen eine Rolle zu spielen beginnen, während wegen ihrer verhältnismäßig kleinen Absorptionskoeffizienten bei diesen Konzentrationen ein photochemischer Angriff nicht zu erwarten ist. Aus den Versuchen von BONHOEFFER und HARTECK¹⁾ und von v. WARTENBERG und SCHULTZE²⁾ ist bekannt, daß sowohl Äthylen (dieses unter Bildung von Äthan und Acetylen) als auch Äthan von Wasserstoffatomen leicht angegriffen werden, wobei im letzteren Fall neben geringen Mengen von Acetylen und Äthylen Methan gebildet wird. Aus der Zunahme der Menge der gebildeten Wasserstoffmoleküle pro absorbiertes Quant mit zunehmender Belichtungszeit ist zu folgern, daß diese Reaktionen stattfinden; denn bei den Reaktionen zwischen Äthylen und Äthan einerseits und H -Atomen andererseits wird zusätzlich molekularer Wasserstoff gebildet. Ebenso spricht die Abnahme der pro absorbiertes Quant entstehenden

¹⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physik. Chem. (A) **139** (1928) 64.

²⁾ H. v. WARTENBERG und G. SCHULTZE, Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 1.

Kohlenwasserstoffmoleküle dafür, da durch die erwähnten Reaktionen auf Kosten der anderen Kohlenwasserstoffe Methan zurückgebildet wird.

Das große molekulare Verhältnis von Wasserstoff zu leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen, das bei langen Belichtungszeiten bis 5:1 beträgt, zeigt, daß außer den Kohlenwasserstoffen Äthylen, Äthan und Acetylen noch höhere Kohlenwasserstoffe mit drei bis fünf Kohlenstoffatomen pro Molekül entstehen müssen, die wegen ihrer geringen Mengen und ihres verhältnismäßig niedrigen Dampfdruckes durch Dampfdruckmessungen nicht identifiziert werden konnten. Ihre Bildung ist um so wahrscheinlicher, als auch in den mit Quecksilber sensibilisierten photochemischen Versuchen über den Methanzerfall bei höheren Temperaturen und bei der Einwirkung von *H*-Atomen auf niedere Kohlenwasserstoffe Kondensationsprodukte in Form von höheren Kohlenwasserstoffen nachgewiesen wurden.

Herrn Prof. P. HARTECK danke ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Herr Dr. LAUDENKLOS war an der Herstellung der Versuchsgase beteiligt. Die Durchführung der Versuche wurde durch die Unterstützung des Stifterverbandes der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung LXXXI. Der fünfgliedrige Ring (3. Teil b, Polarisationsmessungen an Cyclo(*c*)-Pentan, *c*-Pentanon, *c*-Penten, *c*-Pentadien).

Von

A. W. Reitz.

(163. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 37.)

Die Polarisationsmessungen werden mit der Untersuchung von *c*-Pentan, *c*-Penten, *c*-Pentadien und *c*-Pentanon fortgesetzt. Auf Grund des gesamten, in den drei Teilen dieser Studien über den fünfgliedrigen Ring zusammengetragenen Materials wird eine Zuordnung der ebenen Schwingungsformen dieser Ringe zu den beobachteten RAMAN-Frequenzen zumindest sehr wahrscheinlich gemacht. Diesem in der Diskussion angegebenen Schema ordnen sich die Spektren von *c*-Pentan, *c*-Pentanon, *c*-Penten, *c*-Pentadien, Furan und Thiophen ohne Schwierigkeit ein, so daß insbesondere für die letzten drei Moleküle die übliche Formulierung mit zwei Doppelbindungen und dem Symmetriecharakter C_{2v} als gesichert zu betrachten sein dürfte. Bei Pyrrol muß man allerdings — die Richtigkeit der Zuordnung vorausgesetzt — annehmen, daß zwei polarisierte Frequenzen im Gebiet von etwa 700 bis 1000 cm^{-1} unbeobachtet blieben. Trotzdem dürfte sich kaum die Notwendigkeit ergeben, für Pyrrol das Vorliegen einer anderen als der echten oder Pseudosymmetrie C_{2v} oder etwa die Koexistenz mehrerer Molekülformen anzunehmen. — Für die ungewöhnliche Lage der C : C -Frequenz kann die Ringspannung verantwortlich gemacht werden.

A. Vorbemerkungen.

1. In der vorliegenden Arbeit werden die Polarisationsmessungen an Fünfer-Ringen mit der Beobachtung an den Alicyclen *c*-Pentan, *c*-Pentanon, *c*-Penten und *c*-Pentadien fortgesetzt. Bezüglich der Methodik und der bisherigen Ergebnisse sei auf die früheren Mitteilungen¹⁾ verwiesen. Man findet dort alle jene Angaben, die die RAMAN-Spektren (Frequenzwerte) (I, Absatz a bis f; IIIa, Absatz 11, 13, 14), die Modellversuche (II), die verwendete Polarisationsapparatur (M, 14 bis 23; IIIa, 1 und 4), das Arbeitsverfahren (M, 3 bis 13; IIIa, 2, 3, 5), die Meßgenauigkeit (M, 24 bis 26; IIIa, 7 bis 10) und die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an Pyrrol, Furan und

¹⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 179 (hier mit I bezeichnet); **33** (1936) 368 (Bez. M.); **35** (1937) 363 (Bez. II); **38** (1937) 275 (Bez. IIIa).

Thiophen und ihre vorläufige Diskussion (IIIa, 12 bis 19) betreffen. Im Teil IIIa findet man auch beschrieben, in welcher Weise die Mittelwerte für die Angaben der Polarisationsfaktoren und der Intensitäten abgeleitet und die Tabellen abgefaßt werden.

2. Die Substanzen. Die Darstellung und Reinigung der folgenden drei Stammkörper ist bereits in der Arbeit von KOHLRAUSCH und SEKA¹⁾ angegeben worden. *c*-Pentan: Kp.₇₆₀: 49° 8' bis 50° 0' (Lit. 50°); *c*-Penten: Kp.₇₆₀: 43° 6' bis 43° 8' (Lit. 44° 1' bis 44° 6'). Die Substanz wurde zwecks Vermeidung einer Gelbverfärbung durch die Belichtung unter Wasserstoff in das RAMAN-Rohr destilliert und eingeschmolzen; *c*-Pentadien: Kp.₇₆₀: 40° 1' bis 40° 9' (Lit. 41°). Um eine Störung durch unvermeidliche Polymerisation hintanzuhalten wurde die Substanz während der Aufnahmen zwei- bzw. zwölfmal (siehe Tabelle 1) durch ganz frisches Destillat erneuert. *c*-Pentanon (Fraenkel und Landau) wurde getrocknet und zweimal über die Kolonne destilliert; Kp.₇₆₀: 129° 6' bis 129° 9' (Lit. 130°).

3. Von jeder dieser vier Substanzen wurden zwei Aufnahmen hergestellt, über die, ebenso wie über die eingestreuten CCl₄-Aufnahmen (IIIa, Absatz 2), Tabelle 1 einen Überblick gibt. Bei *c*-Pentan und *c*-Pentanon war eine Variation der Belichtungszeit (IIIa, Absatz 5) nicht notwendig, da die in den entsprechenden RAMAN-Spektren auftretenden Intensitätsunterschiede in hinreichend engen Grenzen

Tabelle 1. Zeittafel.

Platte Nr.	Datum	Substanz	Belichtung		Bemerkungen
			Zeit	Filter	
285	27. VIII.	CCl ₄	8 Std.	o. F.	0·83; 0·81; 0·85
287	1. IX.	<i>c</i> -Pentan	47 „	m. F.	
290	20. IX.	CCl ₄	8 „	o. F.	0·79; 0·80; 0·81
294	22. X.	<i>c</i> -Pentan	48 „	m. F.	
296	30. X.	<i>c</i> -Pentanon	48 „	m. F.	
297	4. XI.	<i>c</i> -Pentanon	47 „	m. F.	
298	5. XI.	CCl ₄	13 „	o. F.	0·87; 0·85; 0·82
299	6. XI.	<i>c</i> -Penten	25 „	m. F.	
300	11. XI.	CCl ₄	11 „	o. F.	0·87; 0·85; 0·84
301	12. XI.	<i>c</i> -Pentadien	18 „	m. F.	3 Füllungen
302	14. XI.	<i>c</i> -Penten	47 „	m. F.	
303	17. XI.	<i>c</i> -Pentadien	42 „	m. F.	13 Füllungen
304	18. XI.	CCl ₄	11 „	o. F.	0·78; 0·76; 0·81

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 (1936) 729.

bleiben, um alle (überhaupt) meßbaren Linien in einer Aufnahme erfassen zu können; unter diesen Umständen war es zweckmäßiger, diese Substanzen beide Male lange zu exponieren (48 Stunden).

Die letzte CCl_4 -Aufnahme (304) wurde infolge Verwendung einer neuen *Hg*-Lampe überbelichtet; die Intensitäten der π -Komponenten der Frequenzen 217 und 313 liegen daher in einem dem obersten, flachen Teil der Gradationskurve entsprechenden Bereich, in dem die Interpolation meistens zu hohe Werte ergibt. Derart kommen die Faktoren 0·78 und 0·76 für $\Delta\nu=217$ bzw. 313 zustande; für die Doppellinie, deren Intensität in den günstigen Interpolationsbereich fällt, ergibt sich kein ungewöhnlicher Wert.

B. Ergebnisse.

4. *c*-Pentan. Das Mikrophotogramm der RAMAN-Linien $\Delta\nu=1216$ und 1283 war schlecht auszuwerten; infolge der breiten Struktur, die sowohl für 1283 als auch für 1216 das Vorliegen einer Doppellinie anzunehmen gestattet, treten an den Linienspitzen höchst störende Kornschwankungen auf. Die betreffenden Resultate sind daher in Tabelle 2 in eckige Klammern gesetzt. Die Linien 285 und 967

Tabelle 2. *c*-Pentan, Polarisationsmessungen.

$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 294		Pl. 287	
		q	I	q	I	q	I
285	1b	—	—	—	—	—	—
886	9	0·08	180	0·07	208	0·08	165
967	0	—	—	—	—	—	—
1028	4b	1·00	55	0·96	55	1·04	54
1102	1	(0·90)	(5)	(1·00)	(5)	(0·80)	(5)
1216	1	[1·00]	[16]	[0·98]	[14]	[1·02]	[17]
1283	2b	[1·04]	[16]	[1·06]	[14]	[1·02]	[18]
1446	4b	0·92	51	0·94	50	0·89	51
1479	$\frac{1}{2}$	dp	[19]	[1·08]	[18]	[0·98]	[19]
2866	10	[0·26] (<i>Hg</i>)	[186]	0·23	208	0·28	163
2898	4	—	—	—	—	—	—
2941	12	} 0·36	235	0·36	262	0·35	207
2964	10						

konnten wegen zu geringer Intensität, $\Delta\nu=2898$ wegen der Lage zwischen den starken Nachbarlinien durch die Messung nicht erfaßt werden. Im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} wurde — der Erwartung entsprechend — nur die der Pulsationsschwingung zugehörige Linie polarisiert befunden. Hingegen wurde keine $\nu(UH)$ -Frequenz depo-

larisiert beobachtet; allerdings blieben $\Delta\nu = 2941$ und 2964 unaufgelöst, während die Beobachtung an $\epsilon = 2866$ durch die Hg -Linie 20065 gestört ist.

5. *c*-Pentanon. Tabelle 3 enthält an drei Stellen auffallende Unstimmigkeiten in den angegebenen Einzelwerten: Für die σ -Komponente von $\Delta\nu = 467$ wurde infolge eines deutlich erkennbaren Entwicklungsfehlers auf der Platte 297 eine zu geringe Intensität gemessen. Auf derselben Platte scheint Kornhäufung zufälliger Natur (Verunreinigung?) eine zu große Schwärzung für die π -Komponente der Linie $\Delta\nu = 956$ vorzutauschen; ich halte das Ergebnis der Messung an Platte 296 für richtiger. Bei $\Delta\nu = 554$ macht die Nachbarschaft der stärkeren, polarisierten Linie eine Messung fast unmöglich, so daß das mitgeteilte Ergebnis ziemlich wertlos ist. Ähnliches gilt übrigens auch für $\Delta\nu = 442$.

Tabelle 3. *c*-Pentanon, Polarisationsmessungen.

$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 296		Pl. 297	
		q	I	q	I	q	I
236	2b	(dp)	(18)	—	—	(1'04)	(18)
302	1	—	—	—	—	—	—
442	2	[0'93]	[23]	[0'97]	[29]	[0'88]	[16]
467	4	1'02	48	1'02	48	[0'55]	47
554	1	?	[21]	[1'00]	[20]	[0'51]	[22]
578	3	0'47	32	0'49	31	0'44	33
706	5	0'13	40	0'15	40	0'11	39
807	5	0'21	43	0'21	42	0'21	43
888	9	0'09	129	0'10	123	0'08	135
956	3	[dp]	[32]	[0'92]	[31]	[0'69]	[32]
1022	6	0'74	50	0'71	49	0'77	50
1149	4	0'81	30	0'81	30	0'80	29
1195	1	[0'82]	[16]	[0'90]	[15]	[0'75]	[17]
1228	3	[1'00]	[26]	[1'16]	[25]	[0'85]	[27]
1267	3b	1'00	27	1'01	27	0'99	26
1407	6	0'89	50	0'91	53	0'86	47
1453	5	0'92	44	0'90	43	0'93	44
1733	6b	0'50	44	0'47	44	0'53	44
2878	12	[0'26] (Hg)	[185]	[0'25]	[193]	[0'26]	[177]
2898	10b			—	—	—	—
2967	15b	0'34	215	0'34	226	0'34	204

Eine Störung durch Kornfehler liegt sicher auch bei den geklammerten Angaben für die RAMAN-Frequenzen 1195 und 1228 vor. Unbeobachtet blieb $\Delta\nu = 302$ (zu schwach). $\Delta\nu = 2878$ und 2898 , deren erste mit einer Hg -Linie zusammenfällt, erscheinen im Mikrophotogramm nur als eine allerdings breite Linie. Aus meinen Beob-

achtungen ergibt sich kein Anhaltspunkt dafür, die 608-Frequenz mit PLAX¹⁾ als doppelt anzusehen.

6. *c*-Penten. Die schwache Linie 772 (Tabelle 4) könnte nicht untersucht werden. Hingegen erscheint im Mikrophotogramm deutlich eine schwache Doppellinie bei $\lambda = 608$, die mit der von WÄLDE²⁾ bei 621 gefundenen identisch sein dürfte, hat nicht seinenen (1 Teil) an der entsprechenden Stelle eine Intensität 00 beobachtet. Sie aber nicht für reell gehalten und nicht in die folgende Tabelle 3 aufgenommen, weil sie nur das eine Mal im Spektrum auftritt. — Wegen ihrer ungünstigen Lage zwischen zwei nur um 70 cm. auseinanderliegenden starken Frequenzen muß auf die Kenntnis des Polarisationszustandes von $\lambda = 935$ verzichtet werden.

Tabelle 4. *c*-Penten. Polarisationsmessungen.

λ	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 299		Pl. 302	
		e	I	e	I	e	I
386	3	0·86	64	0·82	65	0·89	62
608	0	δp	(8) dopp.	—	—	(0·90)	(8)
696	1 b	δp	(12)	—	—	(1·15)	(12)
772	0	—	—	—	—	—	—
896	7	0·10	150*)	0·10	150	0·10	150
935	—	—	—	—	—	—	—
965	4	0·18	70	0·19	66	0·17	74
1020	2 b	1·00	30	(1·06)	(27)	1·00	30
1104	8	0·37	135	0·39	126	0·35	153
1201	4 b	0·95	32	(0·77)	(27)	0·95	32
1292	3	0·33	17	(0·42)	(15)	0·33	17
1437	5	0·48	85	0·54	84	0·42	86
1466	3	0·41	[54]	[0·46]	[42]	[0·66]	[50]
1611	6	0·08	118	0·09	106	0·05	141
2846	10	0·26	180	(0·27)	(141)	0·25	180
2902	9 b	[0·42]	[201]	0·32	136	[0·42]	[201]
2947	8	[0·36]	[180]	0·45	(167)	[0·36]	[180]
3060	10	[0·29] (Hg)	155	(0·48)	(138)	0·29	155

*) Bezugswert.

Die beiden Linien 1437 und 1466 konnten trotz Anwendung der großen Übersetzung im Moiréschen Mikrophotometer nicht genügend aufgelöst werden; doch scheint mir auch die schwächere der beiden Linien sicher polarisiert zu sein. — Die beiden mittleren α (H)-Frequenzen sind in der Registrierung ebenfalls nur schlecht getrennt.

¹⁾ L. PLAX, C. R. Acad. Sci. Paris 197 (1936) 1947. — ²⁾ J. WÄLDE, Z. Physik 72 (1931) 206.

7. *c*-Pentadien. Die Beobachtung dieser Substanz ist durch die nicht zu unterbindende Polymerisation erschwert. Durch das häufige Wechseln während der Aufnahmen (Tabelle 1) wurde jedoch erreicht, daß die stärksten Linien von Di-*c*-Pentadien: (672 (6)?), 941 (8), 1567 (6), 1609 (7) nicht stärker als gerade erkennbar wurden. Sie sind in die Tabelle 5 nicht aufgenommen.

Tabelle 5. *c*-Pentadien, Polarisationsmessungen.

λ_r	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 301		Pl. 303	
		q	I	q	I	q	I
346	00	dp	(22)	(1'17)	(26)	(0'98)	(18)
467	0	—	—	—	—	—	—
674	0	dp	(17) dopp.	(0'96)	(26)	(1'09)	(9)
804	0	dp	(14)	(0'93)	(16)	(1'10)	(12)
911	4	0'43	138 *)	0'47	138	0'38	138
956	$\frac{1}{2}$	$dp?$	[42]	[0'53]	[48]	[0'92]	[35]
990	1	0'29	52	0'26	52	0'32	52
1085	3	[0'48]	[34]	[0'45]	[36]	[0'50]	[32]
1105	8	0'31	388	0'33	320	0'24	[472]
1368	4	p	185	0'43	161	0'34	208
1393	1	$dp?$					
1496	10	0'07	580	0'07	580	—	—
2880	10	[0'29] (Hg)	235	0'33	210	0'25	260
2973	1	(0'53)	(33)	—	—	(0'53)	(33)
3088	7	0'29	236	0'32	206	0'26	267

*) Bezugswert.

λ_r 467 konnte nicht ausgemessen werden, λ_r 674 scheint doppelt zu sein. Auf Grund der Polarisationsmessung muß die Deutung der Linie 23, Teil I, Tabelle 5 als g -905 fallengelassen und mit TRUCHET und CHAPRON¹⁾ die Existenz von λ_r 804 angenommen werden. Durch die Nähe von λ_r 911 ist die Messung an λ_r 956 stark gestört; doch dürfte die Angabe auf Grund der Platte 303 die richtige sein. Der Befund von TRUCHET und CHAPRON (loc. cit.), daß die RAMAN-Linie bei 1370 doppelt sei, hat sich bestätigt. Allerdings sind die π -Komponenten dieser Linien nur schlecht, die der σ -Komponenten überhaupt nicht aufgelöst, doch ist der Schwerpunkt der letzteren gegenüber den π -Komponenten gegen höhere Frequenzwerte verschoben, so daß die niedrigere der beiden Frequenzen jedenfalls polarisiert, die höhere vielleicht als depolarisiert zu betrachten ist.

¹⁾ R. TRUCHET und I. CHAPRON, C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 1934.

C. Diskussion.

8. Für *c*-Pentanon und die Fünfer-Ringe *c*-Pentan, *c*-Penten, *c*-Pentadien, Pyrrol, Furan und Thiophen sind nunmehr die RAMAN-Spektren in allen ihren Eigenschaften — Linienzahl, Frequenzhöhe, Intensität, Polarisationszustand — bekannt, allerdings mit den durch die Mängel der experimentellen Untersuchung bedingten Einschränkungen. Für den Versuch, in den beobachteten Frequenzen die auf Grund der Auswahlregeln zu erwartenden Molekülschwingungen zu identifizieren, stehen außerdem folgende Hilfsmittel zur Verfügung: a) Die Ergebnisse der Modellrechnung, b) der Modellversuche, c) die anderweitig gewonnene Kenntnis der Spektralbereiche, in denen die *CH*-Frequenzen zu erwarten sind, und d) die Kenntnis jener Linien in den Spektren der untersuchten Moleküle, die bei Substitution lagenkonstant bleiben. — Die spärlichen und zum Teil im interessierenden Gebiet unvollständigen Messungen im Ultrarot¹⁾ sind für die Lösung der vorliegenden Aufgabe kaum von Bedeutung.

9. Zu a: Im I. Teil wurden aus den Formeln, die dort für die Frequenzen der ebenen Schwingungen eines ausgeglichenen Fünfer-Ringes abgeleitet worden waren, die Frequenzwerte für *c*-Pentan unter der jedenfalls zutreffenden Annahme gerechnet, daß $\Delta\nu = 886$ ($9, \varrho = 0.08$) der Pulsationsschwingung entspreche. Dann müßte $\omega_{4,5}$ um 1220 und die verbotene Frequenz $\omega_{2,3}$ zwischen 1020 und 1090 cm^{-1} liegen. Für die Deformationsfrequenz $\omega_{6,7}$ ist die Lage natürlich weitgehend von dem Wert des Verhältnisses $f:d$ abhängig; es sei vorweggenommen, daß die Zuordnung mit keinem der in I hierfür verwendeten Werte gelingt: man muß vielmehr im Falle des Moleküles $\omega_1 < \omega_{6,7} < \omega_{2,3}$ annehmen. Der sich hieraus ergebende ungewöhnliche Wert des Quotienten $f:d \doteq 4$ kann kaum als ernsthaftes Argument gegen die obige Annahme angesehen werden, da es sich bei den genannten Formeln doch nur um eine grobe Näherungsrechnung handelt. — Für die Knickschwingungen des Ringes liegen keine Berechnungen vor.

10. Zu b: Die Modellversuche (II) gaben für die schwer rechenbaren Fälle einen Überblick über die relative Lage der Frequenzen und in den Schwingungsformen Hinweise zur Auffindung der zu verwandten Schwingungen gehörigen Frequenzen (Frequenzgang) beim Übergang von einem Molekül zum andern (II., Absatz 3). Aller-

¹⁾ W. W. COBLENTZ, Investigation of Infra Red Spectra. Washington 1905. (Pyrrol, Thiophen.) R. B. BARNES und R. R. BRATTAIN, J. chem. Physics 3 (1935) 448. (Thiophen.)

dings wurde inzwischen festgestellt¹⁾, daß das Modell in bestimmten Fällen zu hohe Frequenzwerte liefert (z. B. bei ω_7 von Modell 5, „c-Pentanon“: II, Fig. 3). Andererseits ändert sich beim Übergang im Molekül nicht wie im Modell nur ein Schwingungsform und Frequenzhöhe beeinflussender Parameter (Massen, Kräfte, geometrische Größen), sondern stets deren mehrere (ausgenommen $H \rightarrow D$). Untersuchungen im hiesigen Institute haben überdies gezeigt, daß Schwingungsformen bei solchen Übergängen ihren Charakter unter Umständen vollkommen ändern können, so daß dieses Kriterium mit einer gewissen Vorsicht zu gebrauchen ist.

11. Zu c und d: Auf Grund der Untersuchungen von KOHLRAUSCH²⁾ und KOHLRAUSCH YPSILASTI³⁾ an Methylenhalogeniden und von KOHLRAUSCH⁴⁾, INGOLD⁵⁾ und LORD ANDREWS⁶⁾ an Benzol sind für die inneren Frequenzen der Methylen- und Methingruppen folgende Bereiche zu erwarten: $\gamma(CH_2)$: 700 bis 1150 cm^{-1} , $\gamma(CH)$: 750 bis 1000, $\delta(CH_2)$: 1100(?) bis 1450, $\delta(CH)$: 1000 bis 1250, $\nu(CH_2)$: 2900 bis 3100, $\nu(CH)$: 3000 bis 3100 cm^{-1} .

Bei der Untersuchung der c-Pentylreihe (7 Derivate) fanden KOHLRAUSCH, REITZ und STOCKMAYER⁷⁾ im Bereich unter 1700 cm^{-1} folgende Frequenzen des Stammkörpers lagenkonstant: $\Delta\nu$ 886, 1028, 1283, 1446. Die analoge Beobachtung bei c-Penten (11 Derivate) machte PIAUX⁸⁾ an $\Delta\nu$ 965, 1020, 1201, 1292, 1437, 1466. Die für vier Frequenzen von c-Pentanon⁹⁾ gefundene Lagenkonstanz im obigen Sinne ist durch die Beobachtung an nur zwei Derivaten wohl zu wenig sichergestellt. BONISO und MANZONI¹⁰⁾ fanden an drei Thiophenabkömmlingen keine lagenkonstanten Linien, wohl aber an Furan und fünf Derivaten $\Delta\nu$ 1061, 1380 und vielleicht 871. Die Spektren der Pyrrollderivate¹¹⁾ sind zu unklar und linienreich, als daß man sichere Aussagen daraus ableiten könnte.

¹⁾ F. TREPKER, noch unveröffentlicht. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 340. ³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und G. YPSILASTI, Z. physik. Chem. (B), 29 (1935) 274. ⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 305. ⁵⁾ C. K. INGOLD und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London 1935 912. ⁶⁾ C. R. LORD und D. H. ANDREWS, J. physik. Chem. 41 (1937) 149. ⁷⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, A. W. REITZ und W. STOCKMAYER, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 22. ⁸⁾ L. PIAUX, Thèse série A, Nr. 1544, No d'ordre (1935) 2416. ⁹⁾ L. PIAUX, C. R. Acad. Sci. Paris 197 (1933) 1647. ¹⁰⁾ G. B. BONISO und R. MANZONI-ARONDI, Z. physik. Chem. (B), 25 (1934) 327. ¹¹⁾ G. B. BONISO, R. MANZONI-ARONDI und P. PRATERI, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 21; 25 (1934) 344. A. STANS und K. THALMAYER, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 403.

12. Die auf Grund der Auswahlregeln formulierte Erwartung für die Spektren der Fünfer-Ringe wurde bereits im I. Teil, für die Heterocyklen ausführlich nochmals in IIIa angegeben. Dem *c*-Pentanon mit der Symmetrie C_{2v} kommen fünf symmetrische und vier antisymmetrische ebene, sowie drei γ -Schwingungen des Kernes und je zwei polarisierte und sechs depolarisierte ν , δ - und γ -Frequenzen der CH -Bindung zu.

13. Auf Grund des bisher zusammengetragenen Materials wird nun in Fig. 1 die Zuordnung soweit als möglich durchgeführt. Die Bezifferung, mit deren Hilfe sie angegeben wird, ist unter Beibehaltung ihrer Bedeutung von den Modellversuchen (II, Fig. 3, Tabelle 4) übernommen. Die Spektren sind in der üblichen Weise eingetragen.



Fig. 1. Die Zuordnung in den RAMAN-Spektren der Fünfer-Ringe. Depolarisierte Linien sind quergestrichelt, hochpolarisierte Linien ($\rho \geq 0.1$) durch ein schräges Kreuz gekennzeichnet. Gelegentlich neben die Linien gesetzte Zahlen geben ρ in Prozenten an. Ein Punkt unter der Linie bedeutet Lagenkonzanz bei Substitution (Absatz 11). Die Ziffern oberhalb der Linien beziehen sich auf die Zuordnung, beigesetzte Fragezeichen auf die Kenntnis des Polarisationszustandes.

14. Die Zuordnung bis ins einzelne zu besprechen, würde zu weit führen: sie ist natürlich nicht vollständig. Vor allem die tiefen Frequenzen unter 700 cm^{-1} (γ) konnten nicht erfaßt werden. Andererseits blieben erwartete Linien (z. B. die zu ω_2 und ω_4 gehörigen) mehrfach scheinbar unbeobachtet. — Zur Erklärung der tiefen Lage der C:C-Frequenz wird die Ringspannung¹⁾ herangezogen, deren Wirkung schon bei *c*-Penten einsetzt ($\omega_5 = 1611$) und mit der Einführung einer zweiten Doppelbindung in den Ring zunimmt: ω_5 liegt im Mittel für *c*-Pentadien, Pyrrol und Furan bei 1483. Ein solcher Effekt kommt im Modellversuch natürlich nicht zum Ausdruck und erschwert die Zuordnung. — Jene antisymmetrische Schwingung, deren Charakter und Frequenz ebenfalls überwiegend durch die Doppelbindungen bestimmt wird (ω_4), konnte in den Spektren der Ringe mit konjugierten Doppelbindungen nirgends identifiziert werden. Da an über 20 untersuchten Derivaten von Pyrrol und Furan²⁾ außer der Frequenz ω_5 um 1500 stets eine schwächere Linie bei etwa 1580 gefunden wurde, dürfte ω_4 in den Ringen selbst höher als ω_5 liegen und erst in den Derivaten beobachtbare Intensität erlangen.

15. Ungünstig liegen die Verhältnisse nur beim Übertragen der getroffenen Zuordnung auf das Spektrum von Pyrrol: Man muß nämlich annehmen, daß die beiden zu ω_3 und ω_7 gehörigen, polarisierten Linien infolge zu geringer Intensität nicht beobachtet werden konnten. Nun wird man aus dem Fehlen von Linien schwerlich auf die Koexistenz mehrerer Molekülformen schließen; andererseits mußten alle Symmetrien höher als C_{2v} schon früher (IIIa, Absatz 16) abgelehnt werden. Daher dürfte die getroffene Zuordnung trotz der genannten Schwierigkeiten im wesentlichen Gültigkeit besitzen. — Das Absinken der Deformationsfrequenzen ω_6 und ω_7 beim Übergang von *c*-Pentadien zu Furan (und Pyrrol) ist wohl nur verständlich, wenn man eine gleichzeitige Zunahme der Deformierbarkeit des Moleküls annimmt.

16. Auf die $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen wird nicht näher eingegangen (IIIa, Absatz a). Es sei nur nochmals betont, daß die gute Meßbarkeit bei Angabe der echten (nicht der aus der Schwärzung geschätzten) Intensitäten nur vorgetäuscht ist und infolge der Lage dieser Frequenzen im Spektralbereich der Plattengrünliche (An-

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729.
K. W. F. KOHLRAUSCH und L. KAHOVEC, Z. Elektrochem. **43** (1937) 285.

²⁾ BONINO und Mitarbeiter, loc. cit. STERN und THALMAYER, loc. cit.

regung durch $Hg-c$) verloren geht. — Die überzählige $r(C'H)$ -Frequenz bei c -Pentan könnte durch Resonanzaufspaltung¹⁾ erklärt werden [$2 \times 1446 = 2892 \pm \frac{1}{2} (2866 + 2941) = 2903$].

17. Entsprechend der getroffenen Zuordnung wurden die beobachteten Polarisationsfaktoren für die eben. symmetrischen Ringfrequenzen in Tabelle 6 zusammengestellt. Ein ausgesprochener Gang läßt sich nur für ω_3 feststellen. Die niedrigsten Werte haben im Durchschnitt für die ungesättigten Ringe ω_1 und ω_5 .

Tabelle 6. Die ρ -Werte der symmetrischen Frequenzen.

	c -Pentan	c -Pentanon	c -Penten	c -Pentadien	Pyrrrol	Furan	Thiophen
ω_1	8	9	10	31	18	15	11
ω_3	—	74	37	29	fehlt	27	8
ω_5	dp	81	8	7	22	12	13
ω_7	?	13	18	43	fehlt	63	34

18. Schließlich seien die Spektren von c -Pentanon, den alicyclischen Ringen und Thiophen dem Beobachtungsergebnis an den entsprechenden Modellen Nr. 5, 1, 7, 13 und 15 (II, Fig. 3, Tabelle 4,

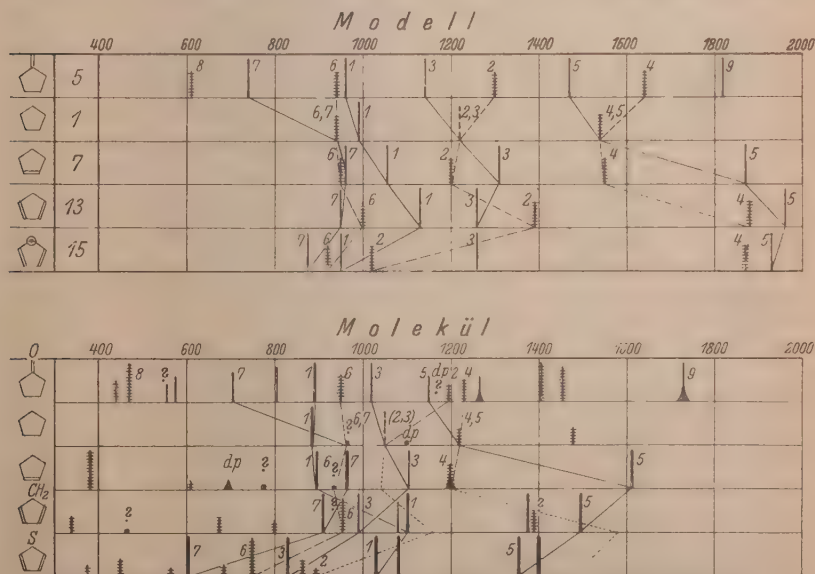


Fig. 2. Der Vergleich des Frequenzganges im Modell und im Molekül.

¹⁾ A. ADEL und E. F. BARKER, J. chem. Physics 2 (1934) 627.

Fig. 5) gegenübergestellt (Fig. 2). Hierbei sind die „lagenkonstanten“, den Ringen nicht zugehörigen Frequenzen weggelassen. Der Frequenzgang für die polarisierten Linien ist voll ausgezogen, für die depolarisierten Linien strichliert eingezeichnet. Die Ähnlichkeit der Linienführung in der oberen und unteren Hälfte der Figur ist ohne weiteres deutlich und als Kriterium dafür zu werten, daß die Zuordnung mindestens im wesentlichen das Richtige trifft.

Diese Untersuchungen über den fünfgliedrigen Ring wurden auf Anregung und unter lebhaftester, stets fördernder Anteilnahme seitens Herrn Prof. K. W. F. KOHLRAUSCH begonnen und durchgeführt. Ich möchte sie damit schließen, daß ich mir an dieser Stelle Herrn Prof. KOHLRAUSCH meine aufrichtige und tiefe Dankbarkeit zum Ausdruck zu bringen gestatte.

Berichtigung und Ergänzung zu der Arbeit:

„Die Molwärme des Methans in festen CH_4 — Kr -Mischungen“¹⁾.

Von

A. Encken und H. Veith.

(Eingegangen am 8. 11. 37.)

Nach einer Richtigstellung der von uns früher angegebenen „Interkombinationskurve“ für die Rotationswärme des Methans durch Herrn A. W. MAUE²⁾ wird gezeigt, daß unsere für Methan in festen CH_4 — Kr -Mischkristallen erhaltenen Beobachtungsergebnisse recht gut mit dieser Kurve vereinbar sind.

In der oben genannten Arbeit sprachen wir die Vermutung aus, daß sich das Methan in festen (in bezug auf CH_4 einigermmaßen verdünnten) Kr — CH_4 -Mischkristallen hinsichtlich seiner Rotationswärme im wesentlichen wie im gasförmigen Zustande verhalte, daß aber der Temperaturverlauf der Rotationswärme wahrscheinlich durch die sogenannte Interkombinationskurve darzustellen sei, zu der man gelangt, wenn die Übergangsverbote zwischen den drei Methanmodifikationen aufgehoben sind. Allerdings stimmten unsere experimentellen Ergebnisse mit der von uns berechneten Interkombinationskurve quantitativ wenig befriedigend überein, wenn wir auch die normale Mischungskurve, die bei voller Wirksamkeit der Übergangsverbote zustande kommt, bereits ausschließen zu können glaubten. Herr A. W. MAUE wies nun kürzlich darauf hin²⁾, daß uns bei der Berechnung der Interkombinationskurve ein Fehler unterlaufen ist, und gab den richtigen Kurvenverlauf an³⁾.

Um nun unsere für die Rotationswärme mitgeteilten Messungsergebnisse mit der theoretisch berechneten Interkombinationskurve vergleichen zu können, bedürfen erstere zunächst noch einer Korrektur, was von Herrn MAUE übersehen wurde. Denn die Werte für die Rotationswärme sind aus den unmittelbaren Beobachtungen nur zu erhalten als Differenz der gesamten Molwärme des Methans (inner-

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 275. ²⁾ A. W. MAUE, Ann. Physik **30** (1937) 554. ³⁾ Das Versehen ist dadurch entstanden, daß in einer Arbeit von RENNER (Physik. Z. **35** (1934) 811) die Koeffizienten der Zustandssummen der drei Methanmodifikationen teilweise bereits mit ihren Häufigkeitszahlen multipliziert waren, teilweise noch nicht; wir hatten dann irrtümlich diese Multiplikation bei sämtlichen Zustandssummen vorgenommen.

halb des Mischkristalls) und der Schwingungswärme des Gitters. Bisher wurde letztere in der Weise ermittelt, daß oberhalb 25° die Rotationswärme gleich $3/2R$ gesetzt, aus der verbleibenden Schwingungswärme die DEBYESchen Θ -Werte ermittelt und diese nach tieferen Temperaturen extrapoliert wurden. Nun liegen aber nach der MAUESchen Interkombinationskurve die Rotationswärmen auch oberhalb 25° durchweg höher als $3/2R$ cal; dementsprechend ergeben sich jetzt andere Werte für die Schwingungswärme und Θ . Die Ergebnisse der auf diese Weise durchgeführten Neuberechnung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$T_{\text{abs.}}$	Gesamte Molwärme des CH_4	Rotationswärme nach der Interkombinationskurve ¹⁾	Schwingungswärme des Gitters	Θ beob. Grad	Θ ausgeglichen ²⁾ Grad	Schwingungswärme (ausgeglichen)	Rotationswärme (ausgeglichen)
12.5	3.08	2.70	(0.38)	(132)	150	0.27	2.81
15.0	3.44	3.00	(0.44)	(151)		0.45	2.99
17.5	3.97	3.30	(0.67)	(154)		0.71	3.26
20.0	4.49	3.50	0.99	149		0.97	3.52
22.5	4.90	3.57	1.33	147		1.27	3.63
25.0	5.17	3.65	1.52	153		1.58	3.59
30.0	5.70	3.52	2.18	151		2.20	3.50

Beweiskräftig sind bei dieser (allein möglichen) Art des Vorgehens selbstverständlich nur die Ergebnisse bei den tiefsten Temperaturen, bei denen die Schwingungswärme relativ klein gegenüber der Rotationswärme und daher nur als eine Korrektur zu bewerten ist, so daß auch ein größerer Fehler von Θ nur wenig ins Gewicht fällt. Es zeigt sich nun, daß die drei tiefsten Meßpunkte tatsächlich recht gut mit der Interkombinationskurve übereinstimmen, während die Mischungskurve gerade in diesem Gebiet erheblich kleinere Werte liefert (z. B. bei 12.5° : 1.2 cal), die auf keinen Fall mit den Beobachtungsergebnissen vereinbar sind.

¹⁾ Der graphischen Darstellung MAUES (loc. cit.) entnommen. ²⁾ Abschätzungen der charakteristischen Temperatur Θ auf Grund sonstiger Daten liefern Werte zwischen 142° und 149° .

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

November 1937.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. III. Vj. 37. 1200.

Über die Kristallstrukturen der Cellulose und des Kautschuks.

Von

H. Mark und Kurt H. Meyer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 37.)

In zwei Mitteilungen¹⁾ beschäftigt sich E. SAUTER mit den Ergebnissen von MARK und SUSICH²⁾ sowie von LOTMAR und MEYER³⁾ über die Kristallstruktur des Kautschuks und mit unserer Entgegnung⁴⁾ auf seine Arbeit über das Modell der Cellulose. In dieser Entgegnung hatten wir gezeigt, daß seine Resultate auf einer fehlerhaften Methodik und auf Unzulänglichkeiten in der Anwendung der Kristallstrukturlehre beruhen. Wir müssen jetzt feststellen, daß es mit den Betrachtungen über Kautschuk nicht anders bestellt ist.

I.

SAUTER gibt an, daß die starke, von den zitierten Autoren als einfacher Punkt indizierte Interferenz A_2 durch Überlagerung von zwei Interferenzen, die er mit 002 und 300 indiziert, entstehe. Er führt hierzu Aufnahmen von höher orientiertem Kautschuk an. In dem Diagramm auf S. 415, loc. cit., erkennt man in der Tat, daß neben dem inneren Äquatorpunkt A_1 (nach LOTMAR und MEYER 200) auch der starke Reflex A_2 zu sehen ist. SAUTER ist aber hier, wie sich leicht zeigen läßt, der gleiche Fehler unterlaufen wie in seiner Arbeit über Cellulose; es wurde wieder ein ungenügend orientiertes Objekt für ein gut orientiertes gehalten. Bereits 1928 haben MARK und SUSICH Diagramme von wirklich höher orientiertem Kautschuk veröffentlicht²⁾, aus denen eindeutig hervorgeht, daß 300 keinesfalls mit erheblicher Intensität vorhanden ist. Es wurden von uns diese Versuche wiederholt⁵⁾. Fig. 1 zeigt ein Diagramm von höher orientiertem Kautschuk neben einem Faserdiagramm. Die Intensität von 200 sowie von 400 ist auf beiden Diagrammen annähernd gleich. Während jedoch auf dem Faserdiagramm der Reflex A_2 sehr intensiv ist, ist an der Stelle von A_2 auf der höher orientierten Aufnahme nur eine geringe Intensität vorhanden. Sogar wenn diese Intensität von der Ebene 300 stammen sollte, wäre sie augenscheinlich viel zu klein,

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 405, 427. ²⁾ MARK und SUSICH, Kolloid-Z. **46** (1928) 11. ³⁾ Ber. Akad. Wiss. Wien math.-naturwiss. Kl. (IIb) **145** (1936) 721. ⁴⁾ Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 232. ⁵⁾ Wir sind Frl. L. MISCH für die hier wiedergegebene Röntgenaufnahme zu Dank verpflichtet.

um eine irgendwie meßbare Verschiebung des etwa 20mal stärkeren Reflexes 002 auf dem Faserdiagramm vorzutauschen. SAUTERS Verschiebung der Interferenz 002 gegenüber der von MARK und SUSICH sowie von LOTMAR und MEYER angegebene Lage ist also experimentell unbegründet und damit auch seine Elementarzelle.



Fig. 1. Linke Hälfte: Faserdiagramm von gedehntem Kautschuk. Rechte Hälfte: Diagramm höher orientierten Kautschuks, senkrecht zur Filmebene durchstrahlt. Kupfer $K\alpha$ -Strahlung, Abstand 40'5 mm.

Weiter fehlt bei SAUTER jegliche Raumgruppendifkussion, welche geeignet wäre, die Betrachtungen über Symmetrie, Anordnung der Ketten usw. zu stützen.

Es besteht daher kein begründeter Anlaß, auf die Hypothesen SAUTERS über Kettenform, „Stabkettenpackung“ usw. einzugehen; wir möchten nur hervorheben, daß in dieser 163. Arbeit über Hochpolymere die von MEYER und MARK schon im Jahre 1928 vorgeschlagene und begründete cis-Formel des Kautschuks¹⁾ übernommen wird, während bekanntlich STAUDINGER demgegenüber stets die trans-Formel vertrat²⁾.

Die von SAUTER ausführlich beschriebene Erscheinung, daß sich beim Dehnen von Kautschuk größere Kristallbereiche ausbilden, ist bereits von HENGSTENBERG beobachtet und beschrieben worden³⁾.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1939. Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe. Leipzig 1930. S. 195. ²⁾ H. STAUDINGER z. B. in seinem Buche: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. 1932. ³⁾ Vgl. z. B.: MEYER-MARK, Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe. Leipzig 1930. S. 196.

II.

Auch in den Bemerkungen SAUTERS zu unserer Entgegnung „Über die Kristallstruktur der Cellulose“ wiederholen sich die Mängel seiner ersten Mitteilung.

1. Wir bringen als Fig. 2 ein von SPONSLER stammendes Diagramm wirklich hochorientierter (Cellulose¹⁾). Der Winkel von etwa 45° zwischen A_1 (101) und A_4 (002) ist augenfällig. A_4 ist also nicht eine höhere Ordnung von A_1 und SAUTERS Indizierung daher nicht nur mit unseren Ergebnissen, sondern auch mit SPONSLERS Diagramm in direktem Widerspruch.

2. Nach SAUTER sollen die diatropen Ebenen bei Naturfasern deshalb auftreten, weil diese Knickstellen aufweisen. Über den Grad der Knickung und somit der Abweichung von der Parallellagerung gibt aber — wie man aus den Grundlagen der Texturlehre weiß — die Ausdehnung der Äquatorpunkte längs des dazu gehörigen DEBYE-SCHERRER-Kreises Auskunft; bei erheblicher Streuung degenerieren sie zu „Sicheln“. Dann aber müssen sich die Reflexe der Schichtlinien (z. B. 051, 151 usw.) notwendigerweise auch verlängern und können somit an der Stelle 050 eine Schwärzung ergeben. Deshalb bezeichnet man derartige Ebenen als pseudodiatrop. Die sicherste und auch übliche Methode zur Aufsuchung diatroper Reflexe mit Hilfe von Schwenkaufnahmen (in denen die Faser in die Reflexionsstellung für die betreffende Ebene gebracht wird), wendet SAUTER leider nicht an.

Eine solche Schwenkaufnahme um eine Achse senkrecht zur Faserrichtung ist die von SAUTER bemängelte; ihre Reproduktion in den „Helvetica Chimica Acta“ ist allerdings sehr schlecht gelungen. Der Schwenkbereich lag hier zwischen 0° und 40° ; die Ebenen 010, 030 und 050 haben also in Reflexionsstellung gestanden, die entsprechenden Interferenzen treten aber auf dem Diagramm nicht auf; ihre Intensität ist daher sicherlich gering. Die an der Stelle 050 auf



Fig. 2. Hochorientierte Cellulose nach O. L. SPONSLER (Zellmembran von Valonia, parallel der Kettenachse durchstrahlt).

$T \quad A_1 \quad 101; R \quad 101;$
 $D = A_4 = 002.$

¹⁾ Nature **125** (1930) 633. Protoplasma **12** (1931) 16.

SAUTERS Faseraufnahme vorhandene erhebliche Schwärzung stammt daher von pseudodiatropen Ebenen. Das von dem unseren abweichende Ergebnis SAUTERS beruht in diesem Falle auf dem gleichzeitigen Benutzen einer nicht geeigneten Methode und eines ungenügend orientierten Präparates. Die von SAUTER reproduzierte Schwenkaufnahme HENGSTENBERGS¹⁾ ist um die Reflexionsstellung für 040 geschwenkt, woraus sich das Fehlen von 020 erklärt.

3. Im übrigen gibt SAUTER in seiner Entgegnung mehrere der bisherigen Folgerungen auf, allerdings in einer ungewöhnlichen Form. SAUTER schreibt z. B. in seiner 1. Mitteilung:

„Danach ergibt sich, daß in der Richtung der Faserachse, also der Fadenmolekülachse, eine annähernd digonale Schraubenachse ausgeschlossen werden muß. Der Cellobioserest im Cellulosegitter besitzt die Eigensymmetrie C_1 , ist also stark unsymmetrisch²⁾, d. h. die räumliche Lagerung der Glucosereste, die nach MEYER und MARK in der HAWORTHschen Formel zum Ausdruck kommt, ist im kristallinen Zustand nicht vorhanden; die beiden Ebenen der Pyranoseringe stehen nicht parallel übereinander, sondern ihre Projektionen auf die Basis schließen einen ziemlich spitzen Winkel ein.“

Auf unseren Einwand:

„Die von SAUTER zur Erklärung von 050 vorgeschlagene Drehung der Glucosereste gegeneinander läßt sich mit dem starken Auftreten von 050 nicht röntgenoptisch in Zusammenhang bringen, vielmehr würde nach den einfachsten Regeln der Interferenzlehre auch die von SAUTER vorgeschlagene Anordnung das Fehlen von 050 verlangen.“

entgegnet er in seiner Replik:

„Zu Punkt 4: Der hier gemachte Einwand ist eine grobe Entstellung dessen, was ich gemeint und gesagt habe. Ich habe hervorgehoben, daß eine digonale Schraubenstellung der Glucosereste in der Kette nicht möglich sein kann, weil das Auslöschungsgesetz der ungeraden Ordnungen nicht erfüllt ist. Daher muß der Cellobioserest irgendwie unsymmetrisch sein. Dies wurde schematisch durch eine Verdrehung der Ringe gegeneinander zum Ausdruck gebracht.“

Die von SAUTER in der ersten Arbeit klar und eindeutig vorgeschriebene Verdrehung der Pyranoseringe wird hierdurch zu einem „schematischen Ausdruck“ abgeschwächt, der etwas ganz anderes besagen sollte.

Ferner bestreitet SAUTER jetzt, daß er seine Folgerungen aus dem Vorhandensein fraglicher innerer Äquatorreflexe des Chrom-

¹⁾ MEYER und MARK, Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe. 1930. S. 113.

²⁾ Diese Folgerung SAUTERS ist unzulässig, da C_1 nur die Mindesteigensymmetrie ist; die hieraus gezogenen Schlüsse sind also hinfällig.

diagramms ziehe. In der Tabelle, S. 111, jedoch hatte er diese Reflexe schlechthin als 101 und 101 indiziert. Ebenso bestreitet SAUTER heute, gesagt zu haben, daß SPONSLER und DORE die Glucoseresorte richtig miteinander verbunden hätten. Man vergleiche aber dazu S. 11, Absatz 4. Schließlich müssen wir darauf hinweisen, daß SAUTER bei Zitierungen unserer Texte durch Weglassen von Satzteilen gelegentlich Kürzungen vornimmt, die den Eindruck von Behauptungen erwecken könnten, die wir nicht zu machen beabsichtigt haben¹⁾.

III.

Die Behandlung von Faserdiagrammen ist in bezug auf Technik und Theorie so weit entwickelt, daß gewisse Anforderungen an Aufnahmen und Berechnungen zu stellen sind. Da aber leider die SAUTERSchen Arbeiten diesen Anforderungen nach unserer Auffassung nicht entsprechen²⁾, erscheint uns eine ausführliche Diskussion der in ihnen enthaltenen Folgerungen wenig erfolgversprechend. Jedoch sind wir stets gerne bereit, beim Vorliegen neuartiger und wirklich belegter Beobachtungen die Diskussion über die Struktur der Cellulose und des Kautschuks fortzusetzen.

¹⁾ Wir schrieben z. B.: „Damit ist der Wert des neuen Aufnahmeverfahrens für die Cellulose zumindest nicht erwiesen; er scheint uns angesichts der zahlreichen Koinzidenzen, die bei den höher indizierten Reflexen auftreten, sehr fraglich zu sein.“ Dies wird aber gekürzt folgendermaßen wiedergegeben: „Damit ist der Wert des neuen Aufnahmeverfahrens . . . sehr fraglich.“

²⁾ Dies gilt auch für die kürzlich in dieser Zeitschrift (37 (1937) 162) erschienene Arbeit SAUTERS, in der u. a. fehlerhafte Erklärungen einer angeblichen Fokussierung der Diatropen (S. 162) sowie des Auftretens von 0 u 0 (S. 163) gegeben, und stark überbelichtete Reflexe (Fig. 1) für Intensitätsvergleiche herangezogen werden (S. 166).

Zum Mechanismus der Chemiluminescenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids.

Von

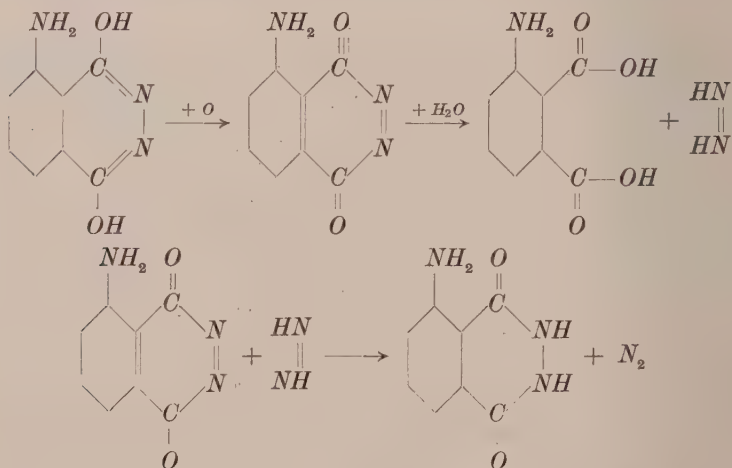
B. Tamamushi und H. Akiyama.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 37.)

Dem von ALBRECHT für die Chemiluminescenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids vorgeschlagenen Reaktionsschema wurde eine Begründung gegeben, indem man die Vorgänge unter Zusatz von anderen Reduktions- bzw. Oxydationsmitteln, die die eigentliche Oxydations- bzw. Reduktionsstufe beeinflussen können, untersuchte.

Bekanntlich zeigt 3-Aminophthalsäurehydrazid bei der Oxydation in alkalischer Lösung eine Chemiluminescenz von sehr großer Intensität. Nach ALBRECHT¹⁾, dem wir die erste eingehende Untersuchung dieser Erscheinung verdanken, läßt sich folgende Reaktionsfolge aufstellen:



Man geht hierbei von der Enolform des Ausgangsmaterials aus, denn die Chemiluminescenz tritt nur bei der Oxydation in alkalischer Lösung auf²⁾. Die erste Stufe der Reaktion ist die Oxydation des

¹⁾ H. O. ALBRECHT, Z. physik. Chem. (A) **136** (1928) 321.

²⁾ Das Leuchten

erscheint erst bei p_H -Wert über 12.

Hydrazids zu einem Azokörper, welcher dann wegen der Wasserunbeständigkeit der Azodiacyle rasch hydrolysiert wird. Das hypothetische Zwischenprodukt, das Diimid, setzt sich nun mit einem weiteren Moleküle der Azoverbindung um, wodurch das 3-Aminophthalsäurehydrazid wieder entsteht, und zwar in der fluoreszenzfähigen Form, in angeregtem Zustand¹⁾.

Demnach ist die Oxydation nicht der unmittelbare Anlaß zur Luminescenz, sie dient nur zur primären Bildung eines Azokörpers, der mit der hervorgerufenen Lichtemission direkt verbunden ist. Dieser aufgestellte Reaktionsmechanismus erscheint wohl annehmbar in Hinsicht auf die bisherigen Beobachtungen, aber noch ein weiterer Beweis dürfte von Nutzen sein, zu welchem die vorliegende Untersuchung beitragen soll.

Wenn nun der primäre Vorgang, die Oxydation des Hydrazids, einmal unter Zusatz von einem Oxydationsmittel in alkalischer Lösung stattfindet, so wird die Lichtemission nach dem oben angegebenen Reaktionsschema immer — ohne Zusatz von einem Reduktionsmittel — erfolgen. Es ist in der Tat von den bisherigen Erfahrungen bestätigt worden, daß das Leuchten unter Zusatz von einem Oxydationsmittel wie Hypochlorit, Ferricyanid, Wasserstoffsuperoxyd mit Katalysatoren²⁾, Ozon und aktiver Sauerstoff³⁾ immer zustande kommt. Besonders auffallend ist das Aufleuchten, wenn man die Leuchtsubstanz nach GLEU und PFANNSTIEL⁴⁾ mittels Wasserstoffsuperoxyd bei Vorhandensein von kleinen Mengen Hämin oxydiert. Mit Hämin als Katalysator wird das Leuchten sogar durch den molekularen Sauerstoff merklich angeregt⁵⁾. Die Verwendung des Hämins als Katalysator leistete uns bei dem vorliegenden Versuch, in den Reaktionsmechanismus einzudringen, große Dienste.

Wenn die Chemiluminescenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids tatsächlich mit den Oxydations- und Reduktionsphasen in ursächlichem Zusammenhang steht, dann würde die ganze Erscheinung beim Zusatz eines anderen Oxydations- bzw. Reduktionsmittels verändert

¹⁾ Diese eigentlich in saurer Lösung stabile Form muß allerdings unter Bedingung des Auftretens des Leuchtens kurzlebig sein. Die Verschiebung des p_H -Wertes in der Lösung vor und nach der Oxydation ist unbedeutend, z. B. von $p_H = 13.29$ zu $p_H = 13.20$, bei der Oxydation der Leuchtsubstanz mittels Wasserstoffsuperoxyd und Hämin als Katalysator. ²⁾ ALBRECHT, loc. cit. ³⁾ E. N. HARVEY, J. physic. Chem. **33** (1929) 1456. ⁴⁾ K. GLEU und K. PFANNSTIEL, J. prakt. Chem. **146** (1936) 137. ⁵⁾ B. TAMAMUSHI, Naturwiss. **25** (1937) 318.

werden. Um diesen Gedanken zu prüfen, hat man zuerst folgende Reihe von Beobachtungen angestellt, indem man als Oxydations- bzw. Reduktionsmittel Chinon bzw. Hydrochinon verwendete.

1. Man stellte fest, daß die alkalische Lösung der Leuchtsubstanz bei Vorhandensein von kristallisiertem Hämin unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine intensive Chemiluminescenz zeigt. Kein Leuchten tritt auf, wenn entweder das Hämin oder das Wasserstoffsuperoxyd fehlt.

2. In der Lösung von Leuchtsubstanz, der im voraus ein wenig Hämin und Chinon zugesetzt wurde, kam ein bedeutend geschwächtes Leuchten bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd zustande. Die Lichtemission ist also durch den Chinonzusatz gehemmt, aber nicht völlig getilgt, auch wenn das Chinon im Überschuß (z. B. 5 cm³ von der 0.5%igen Chinonlösung zu 1 cm³ von der 0.05%igen Lösung der Leuchtsubstanz) zugesetzt ist. Mit dem Chinon bekommt die Lösung zuerst stark dunkle Braunfärbung, die aber beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rasch verschwindet, während gleichzeitig die Lichtemission hervortritt. Solange die Menge des zugesetzten Chinons nicht allzu groß ist, findet solche Entfärbung in der Lösung beinahe vollkommen statt, abgesehen von der mit der Oxydation der Leuchtsubstanz auftretenden schwachen Braunfärbung.

3. Die Lösung von Leuchtsubstanz mit Hämin leuchtet nicht beim Zusatz von Chinon. Das Chinon selbst wirkt also nicht die Leuchtsubstanz oxydierend.

4. Setzt man der Lösung von Leuchtsubstanz, die im voraus Hämin und Hydrochinon enthält, das Wasserstoffsuperoxyd zu, so beobachtet man anfänglich kein Leuchten, welches aber nach einigen Minuten plötzlich auftritt, unter Begleitung von gleichzeitiger Entfärbung der Lösung. Und zwar erscheint das in solcher Weise später hervorkommende Leuchten nur beim Vorhandensein von einem Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds gegen das Hydrochinon, d. h. bei Vorhandensein von mehr Wasserstoffsuperoxyd, als das stöchiometrische Verhältnis zwischen dem Wasserstoffsuperoxyd und dem Hydrochinon erfordert.

Die Ergebnisse dieser Beobachtungen, die schematisch in Fig. 1 dargestellt sind, sind folgendermaßen aufzufassen.

Bei Vorhandensein von Hydrochinon in der Lösung (Beobachtung 4), dient das zugesetzte Wasserstoffsuperoxyd anfänglich nur zur Oxydation des Hydrochinons, während dessen kein Leuchten

erscheint (Anfangstilgung der Luminescenz), und erst nach der Wegschaffung des Hydrochinons wirkt das Wasserstoffsuperoxyd die Leuchtsubstanz oxydierend, wobei das Leuchten hervorgebracht wird (späteres Auftreten des Leuchtens).

Das zugesetzte Chinon (Beobachtung 2) hindert nicht die Oxydation der Leuchtsubstanz durch das Wasserstoffsuperoxyd, es kann aber die Reduktionsstufe derart beeinflussen, daß es das Diimid, das für die Leuchterregung notwendige Reduktionsmittel, oxydiert, indem es schwächend auf das Leuchten wirkt. Das Leuchten wird aber dadurch nicht völlig getilgt, denn die durch die Oxydation von Leuchtsubstanz entstehende Azoverbindung kann in ihrer Wirkung mit dem Chinon in Konkurrenz treten. Die gleichzeitig mit dem Aufleuchten stattfindende Entfärbung kann wohl als ein Kennzeichen des Reduktionsprozesses von Chinon

durch das Diimid betrachtet werden. Eine solche Entfärbung findet zwar auch in der alkalischen Lösung von Chinon ohne Leuchtsubstanz unter dem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd statt. Bei Vorhandensein von Leuchtsubstanz tritt allerdings aber die Entfärbung viel rascher und vollkommener auf, was darauf beruhen kann, daß das Chinon sowohl durch das Wasserstoffsuperoxyd als auch durch das Diimid reduziert wird. Die hier angestellten Beobachtungen stehen also mit der von ALBRECHT angenommenen Reaktionsfolge im Einklang.

Das Bedenken, ob die Abschwächung des Leuchtens durch das Chinon von der Vergiftung des Katalysators, des Hämins, verursacht sei, wird dadurch aufgehoben, daß die Erscheinungen auch im System Leuchtsubstanz — Natriumhypochlorit — Wasserstoffsuperoxyd ohne Hämin in ganz derselben Weise hervortreten.

Der nächste Versuch wurde folgenderweise angestellt. Es war bereits festgestellt, daß das Leuchten des 3-Aminophthalsäurehydrazids

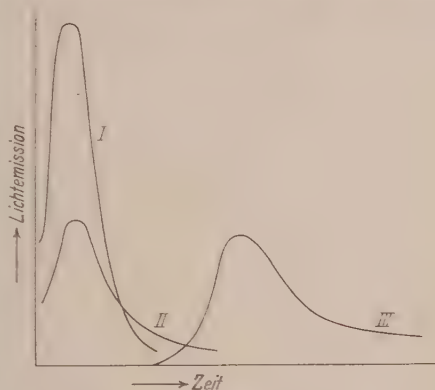


Fig. 1.

- I Ohne Zusatz von Chinon bzw. Hydrochinon.
- II Unter Zusatz von Chinon.
- III Unter Zusatz von Hydrochinon.

unter Verwendung des Hämins als Katalysator durch den molekularen Sauerstoff angeregt werden kann. Leitet man also den Sauerstoffstrom in eine alkalische Lösung von Leuchtsubstanz mit einer kleinen Menge von Hämin, so erkennt man ein schwaches langdauerndes Aufleuchten. Fügt man nun dieser leuchtenden Lösung einige Tropfen der $TiCl_3$ -Lösung oder Natriumhydrosulfidlösung hinzu, so erscheint darin augenblicklich eine auffallende Verstärkung des Leuchtens. Also haben diese starken Reduktionsmittel die Fähigkeit, bei der Erregung der Lumineszenz mitzuwirken. Diese Erscheinung lehrt uns, daß das primäre Oxydationsprodukt, die Azoverbindung, nicht nur mit dem Diimid, sondern auch mit dem zugesetzten Reduktionsmittel reagiert, so daß die Lumineszenz einen neuen Antrieb erhält.

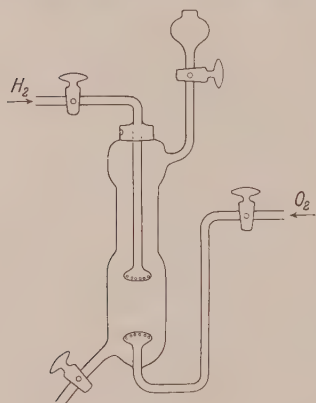


Fig. 2.

Als Reduktionsmittel kann man auch molekularen Wasserstoff mit Erfolg anwenden, soweit der Lösung ein geeigneter wasserstoffaktivierender Katalysator z. B. kolloidales Palladium zugegeben ist. Der Versuch läßt sich mit dem in Fig. 2 dargestellten Apparat schön demonstrieren.

Man setzt in das Gefäß eine Lösung von Leuchtsubstanz mit Hämin zu, in die man den Sauerstoff durch das untere Leitungsrohr einströmen läßt, wobei man ein schwaches dauerndes Leuchten beobachtet. Leitet man dann den Wasserstoffstrom durch das obere Leitungsrohr in die Lösung ein, indem man gleichzeitig durch das andere Ansatzrohr die kolloidale Lösung von Palladium tropfenweise hinzufügt, so bemerkt man jetzt ein ganz kräftiges Aufleuchten. Die Annahme, daß die Chemilumineszenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids durch die Oxydations- und Reduktionsphase bedingt ist, wird in dieser Weise durchaus wahrscheinlich.

Der oben festgestellte Reaktionsmechanismus steht nun mit dem von GLEU und PETSCH¹⁾ für die Chemilumineszenz der Dimethyldiacridyliumsalze vorgeschlagenen Reaktionsschema in einem inte-

¹⁾ K. GLEU und W. PETSCH, Z. angew. Ch. 48 (1934) 57.

ressanten Zusammenhang. Im Gegensatz zu 3-Aminophthalsäurehydrazid werden Dimethyl-diacridyliumsalze nur durch das Wasserstoffsperoxyd zum Leuchten gebracht, und nicht durch andere Oxydationsmittel wie Hypochlorit oder Ferricyanid. Das Leuchten der Dimethyl-diacridyliumsalze erscheint zwar auch durch den Luft-sauerstoff, wenn die alkalische Lösung von Leuchtsubstanz mit einem starken Reduktionsmittel wie Hydrosulfit, Vanadit oder Stannit versetzt ist. Die Stoffe wie Hypochlorit, die nur oxydierend wirken, rufen also kein Leuchten der Dimethyl-diacridyliumsalze hervor, weil die Lichtemission eigentlich durch die Reduktionsphase bedingt ist. Die primäre Oxydation der Leuchtsubstanz ist für das Leuchten notwendig, aber sie allein genügt noch nicht. Das Leuchten erscheint nur unter Zusatz eines Reduktionsmittels. Das Auftreten des Leuchtens durch das Wasserstoffsperoxyd beruht auf der Oxydations- und Reduktionswirkung dieses Stoffes.

Die Lichtemission bei 3-Aminophthalsäurehydrazid, die gleicherweise durch die Reduktionsphase bedingt ist, kann aber durch die primäre Oxydation immer erfolgen, weil das durch Hydrolyse des Oxydationsproduktes entstandene Diimid als ein Reduktionsmittel dient. Die primäre Oxydation ist hier für die Luminescenz notwendig und genügend. Ein anderes zugesetztes Reduktionsmittel kann wohl in dem Reduktionsprozesse mitwirken, so daß das Leuchten verstärkt wird.

Nach GLEU und PFANNSTIEL¹⁾ wirkt Osmiumtetroxyd bei der Oxydation von Dimethyl-diacridyliumsalzen durch Wasserstoffsperoxyd als Katalysator das Leuchten kräftig erregend, während es bei 3-Aminophthalsäurehydrazid das Leuchten nur schwach erregen kann, in welchem letzterem Falle sich das Hämin als Katalysator viel wirksamer als das Osmiumtetroxyd erweist. Diese Umstände würden dadurch zustande kommen, daß das Osmiumtetroxyd im Fall von 3-Aminophthalsäurehydrazid als Oxydationsmittel in der Reduktionsphase mit dem Azokörper in Wettbewerb treten und dadurch auf das Auftreten des Leuchtens hemmend wirken kann.

Nach dem Reaktionsschema von GLEU und PETSCH¹⁾ für den Fall von Dimethyl-diacridyliumsalzen, kehrt das Oxydationsprodukt, das Peroxyd, durch Reduktion wieder zum Ausgangsmaterial zurück, wobei kein Verbrauch der Leuchtsubstanz eintritt, abgesehen von

¹⁾ GLEU und PFANNSTIEL, loc. cit.

den möglichen irreversiblen Nebenreaktionen. Der Stoff wirkt also hierbei als ein Lumineszenzkatalysator, der selbst während des Leuchtprozesses nicht verbraucht wird und rein katalytisch die chemische Energie einer Redox-Reaktion in Licht verwandelt. In solchem Sinne stellt das Reaktionsschema für Dimethyldiacridyliumsalze ein Modell der idealen Redox-Lumineszenzkatalyse dar. Die Reaktionsfolge bei 3-Aminophthalsäurehydrazid weicht dagegen in dieser Hinsicht weit von dem Ideal ab, weil die Leuchtsubstanz während des Leuchtens immer verbraucht wird, indem sie im Ganzen stöchiometrisch in Aminophthalsäure und Stickstoff übergeht. Der Umstand, daß 3-Aminophthalsäurehydrazid in alkalischer Lösung bei Vorhandensein von Hämin durch molekularen Sauerstoff, ohne Zusatz von Reduktionsmittel, zu langdauerndem Aufleuchten angeregt wird, kann immerhin auf einen möglichen Zusammenhang zwischen dieser Erscheinung und dem biologischen Leuchtvorgang hinweisen.

Die Ultraviolettabsorptionsspektren, die mit der alkalischen Lösung von 3-Aminophthalsäurehydrazid vor und nach der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhypochlorit aufgenommen wurden, sprechen auch dafür, daß durch die Oxydation die Enolform in der Lösung verschwindet, und statt dessen eine Phthalsäure entsteht. Weder die mögliche Oxydation der Amino-Gruppe der Leuchtsubstanz, die man nach der mit der Oxydation auftretenden Braunfärbung der Lösung vermutet, noch die Entstehung der Azoverbindung läßt sich in den Absorptionsspektren deutlich erkennen. Die Versuche, den Autooxydationsprozeß in einer gepufferten Lösung von 3-Aminophthalsäurehydrazid mittels der Oxydoreduktionspotentialmessung zu verfolgen, wobei die Lösung bei jeder Messung mit sauerstofffreiem Stickstoff gesättigt ist, ergaben nicht eindeutige Resultate, wahrscheinlich wegen der dabei auftretenden komplizierten irreversiblen Vorgänge. Immerhin beobachtet man die Methylenblau-Reduktion durch die Leuchtsubstanz in einem THUNBERGSchen Rohr.

Tokio, Nedzu Chemisches Laboratorium der Musashi Hochschule.
Oktober 1937.

Über die Viscosität der Lösungen von Fadenmolekülen.

Von

Ichiro Sakurada.

(Kioto [Japan], Technisch-chemisches Institut der Kaiserlichen Universität.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 37.)

Aus der theoretischen Viscositätsgleichung von EINSTEIN, EISENSCHITZ, KUHN bzw. GUTH wurde in übersichtlicher Weise die STAUDINGERSche empirische Viscositätsgleichung abgeleitet. Die spezifische Viscosität der hochmolekularen Verbindungen steigt proportional dem Molekulargewicht nicht darum an, weil — wie STAUDINGER annimmt — die Moleküle in der Lösung vollkommen langgestreckt sind, sondern darum, weil die langen Fadenmoleküle mit zunehmendem Molekulargewicht immer stärker und zwar proportional der dritten Wurzel aus dem Molekulargewicht geknüllt werden. Der Knüllungsgrad ist, besonders bei Cellulosederivaten, nicht sehr hoch; er liegt bei höchstmolekularer Nitrocellulose zwischen 2 und 8. Obwohl man unter Annahme von stäbchenförmigen Teilchen vernünftige Resultate erhält, läßt sich noch nicht endgültig zugunsten der Stäbchenform entscheiden, weil unter Annahme von kugelförmigen Teilchen ebensogut das bisherige Tatsachenmaterial zu erklären ist. Liegen in der Lösung stäbchenförmige Teilchen vor, dann sind niedermolekulare Fadenmoleküle wie Paraffine fast, aber nicht vollkommen exakt langgestreckt.

Viscositätsgleichungen für langgestreckte Teilchen wurden von R. EISENSCHITZ¹⁾, W. KUHN²⁾ und E. GUTH³⁾ hydrodynamisch unter Berücksichtigung der BROWNSchen Bewegung abgeleitet. Die Näherungsausdrücke von W. KUHN und E. GUTH stimmen überein⁴⁾ und lauten:

$$\eta_{sp} = \left\{ 2.5 + \frac{1}{16} (l/d)^2 \right\} \frac{\varphi c}{100}, \quad (1)$$

wobei η_{sp} die spezifische Viscosität der Lösung, l die Länge und d die Breite des Teilchens, φ das spezifische Volum des Teilchens, d. h. das Volum in cm^3 von 1 g trockner Substanz in der Lösung und c die Konzentration der Lösung, d. h. Gramm trockner Substanz in 100 cm^3 Lösung bedeuten. Wenn l/d größer als 15 ist, läßt sich

¹⁾ R. EISENSCHITZ, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 133. ²⁾ W. KUHN, Z. physik. Chem. (A) **161** (1932) 427. ³⁾ E. GUTH, Kolloid-Z. **74** (1936) 147.

⁴⁾ Vgl. hierzu die Abhandlung: „Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität von hochpolymeren Verbindungen?“ (Kolloid-Z. im Druck).

praktisch 2,5 gegen $1/16(l/d)^2$ vernachlässigen und die Gleichung (1) vereinfacht sich zu:

$$\eta_{sp} = \frac{1}{16} (l/d)^2 \frac{\pi c}{100}. \quad (2)$$

Diese theoretischen Gleichungen wurden leider bisher nie mit vollem Erfolg für den praktischen Zweck verwendet, weil sie drei unbekannte Konstanten enthalten. Es wird daher gewöhnlich die Größe von q bzw. d und φ irgendwie angenommen und die Größe l/d bzw. l ermittelt¹⁾.

Wenn wir den Fall zugrunde legen, daß das Molekül einen starren vollkommen langgestreckten Stab darstellt, eine Vorstellung, die vor allem von H. STAUDINGER vertreten wird, so ist bei einer homologen Reihe weder d noch q vom Molekulargewicht M abhängig und l proportional M ; es ergibt sich hieraus:

$$\eta_{sp}/c = KM^2. \quad (3)$$

Diese Beziehung hat sich in praktischen Fällen nie als richtig erwiesen. Im Gegensatz dazu muß man, wenn man das ganze zur Verfügung stehende Material von Viscositätsmessungen überblickt, sagen, daß das STAUDINGERSCHE Viscositätsgesetz²⁾:

$$\eta_{sp}/c = K_m M \quad (4)$$

zu Recht besteht. Die spezifische Viscosität ist nicht proportional M^2 , sondern M . Dieser Gegensatz zwischen Theorie und Experiment wurde vor allem von H. MARK³⁾ und W. KUHN⁴⁾ betont.

H. MARK weist durch die Annahme flexibler Ketten einen Weg, um die beiden Gleichungen (3) und (4) in eine vernünftige Beziehung zu setzen. Nimmt man an, daß bei einer sehr langen Kette — und solche haben wir ja nach STAUDINGER vor uns — infolge der BROWNSCHEN Bewegung der Lösungsmittelteilchen und der freien Drehbarkeit im Mittel eine ganz unregelmäßige, geknüllte Gestalt vorhanden ist, dann kann man auf Grund statistischer Überlegungen die Entfernung der Kettenenden — also die mittlere Länge des in der Lösung tatsächlich vorhandenen Teilchens — proportional der Wurzel aus der Gesamtlänge L setzen. Diese Gesamtlänge ist aber bei Fadenmolekülen proportional dem Molekulargewicht:

$$l \sim \sqrt{L} \sim \sqrt{M}. \quad (5)$$

¹⁾ EISENSCHITZ, Z. physik. Chem. (A) **158** (1931) 78. O. KRATKY und G. SAITO, Cellulosechem. **16** (1935) 585. ²⁾ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. Im folgenden als „STAUDINGER Buch“ zitiert.

³⁾ Vgl. z. B.: H. MARK, Z. Elektrochem. **40** (1934) 449. ⁴⁾ W. KUHN, Kolloid-Z. **68** (1934) 2.

Nach H. MARK soll durch Einsetzung von (5) z. B. in (2) ohne weiteres die Beziehung (4) resultieren. Die Sachlage ist aber nicht so einfach, weil infolge der Knüpfung d und q der Gleichung (2) nicht mehr vom Molekulargewicht unabhängig sein könnte.

Unabhängig von H. MARK hat W. KUHN unter Annahme der freien Drehbarkeit der Bindungen den mittleren oder den wahrscheinlichsten Abstand des Anfangspunktes vom Endpunkt eines N -gliedrigen Fadenmoleküls berechnet und die folgende Beziehung erhalten¹⁾:

$$l = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} b \sqrt{N}, \quad (6)$$

wobei die Größe b im Falle eines Valenzwinkels von 110° und vollkommenen freien Drehbarkeit

$$b = \lambda \sqrt{2/3} \quad (7)$$

ist (λ = Länge des einzelnen Kettengliedes). Durch diese Berechnung wurde die Beziehung (5) quantitativ dargestellt; durch weitere Durchführung dieser Überlegungen in bezug auf d und q ergibt sich schließlich $\eta_{sp}/c \sim N^{1/2} \sim M^{1/2}$. Theorie und Experiment stimmen noch nicht überein. Erst unter Berücksichtigung des von den einzelnen Teilen des Fadens beanspruchten Volumens ergibt sich $\eta_{sp}/c \sim M$.

In der vorliegenden Abhandlung soll gezeigt werden, daß man für Teilchen $d \ll l$ (kugelförmig) oder $l \gg d$ (stäbchenförmig) rechnerisch einfach d und q in Gleichung (1) bzw. (2) eliminieren kann und so der Teilchengestalt etwas näher kommen und zu einer vernünftigeren Übereinstimmung von Theorie und Experiment gelangen kann, als es bisher der Fall war²⁾.

Theoretisches.

Stäbchenförmige Teilchen.

Wie schon oben erwähnt, kann man bei stäbchenförmigen Teilchen, bei denen $l \gg d$ ist, 2.5 in Gleichung (1) gegen $1/16 \cdot (l/d)^2$ vernachlässigen und es resultiert Gleichung (2). Praktisch wird diese Bedingung erfüllt, wenn $l/d > 15$ ist. Es soll nun gezeigt werden, daß es hier überhaupt nicht nötig ist, in bezug auf die Größe von d und q irgendeine Annahme zu machen. Das Volumen eines Teilchens ist $l\pi d^2/4$ und das Volumen eines Moleküls mit dem Molekulargewicht M in der Lösung beträgt $q \cdot M/N_L$ (N_L bedeutet die LOSCHMIDTSche

¹⁾ Angew. Ch. **49** (1936) 591.

²⁾ Vgl. die vorläufigen Mitteilungen: Naturwiss. **32** (1937) 523.

Zahl. Bei einer Lösung, in der die Substanzen molekular gelöst sind, besteht die folgende Beziehung:

$$\varphi M N_L = d^2 \pi l / 4. \quad (8)$$

Durch Kombination der Gleichungen (8) und (2) läßt sich φ und d gleichzeitig eliminieren und man erhält schließlich die folgenden Beziehungen:

$$l = 15 \sqrt[3]{M \cdot \eta_{sp}/c}, \quad (9)$$

bzw.

$$\eta_{sp}/c = l^3 / 3375 M. \quad (10)$$

Diese theoretischen Gleichungen enthalten weder experimentell bestimmte noch zu bestimmende Konstanten. Voraussetzung ist nur, daß $l/d > 15$. Von der mannigfaltigen Anwendbarkeit und der klaren Deutung der obigen Beziehungen soll erst später die Rede sein.

Bei polymerhomologen Reihen ist es bequemer, wenn man die Konzentration in Grundmolarität, d. h. c_{gm} und das Teilchenvolumen in Grundmolarenvolumen, d. h. v_{gm} ausdrückt: dann erhält man statt (9) und (10):

$$l_{gm} = 32 \cdot 2 (G/M)^{2/3} (\eta_{sp} \cdot c_{gm})^{1/3}, \quad (11)$$

$$\eta_{sp} \cdot c_{gm} = 3 \cdot 10^{-5} (M/G)^2 l_{gm}^3, \quad (12)$$

ferner

$$M = \frac{183 G (\eta_{sp} \cdot c_{gm})^{3/2}}{l_{gm}^3}, \quad (13)$$

wobei l_{gm} und G die mittlere Länge und das Molekulargewicht des Grundmoleküls bedeuten: M/G entspricht daher dem Polymerisationsgrad.

Kugelförmige Teilchen.

Bei kugelförmigen Teilchen fällt $1/6 \cdot l/d^2$ weg und man kann von der bekannten EINSTEIN'schen Gleichung

$$\eta_{sp}/c = 2 \cdot 5 \varphi / 100 \quad (14)$$

ausgehen. Hier kann man setzen:

$$\varphi M N_L = \pi \cdot 6 / l^3. \quad (15)$$

wobei l den Durchmesser des Teilchens bedeutet. Auf vollkommen analoge Weise wie oben sind die folgenden Beziehungen zu erhalten:

$$l = 5 \sqrt[3]{M \cdot \eta_{sp}/c}, \quad (16)$$

$$\eta_{sp}/c = l^3 / 125 M, \quad (17)$$

$$l_{gm} = 10 \cdot 8 (G/M)^{2/3} (\eta_{sp} \cdot c_{gm})^{1/3}, \quad (18)$$

$$\eta_{sp} \cdot c_{gm} = 8 \cdot 10^{-4} (M/G)^2 l_{gm}^3, \quad (19)$$

$$M = \frac{35 \cdot 5 G (\eta_{sp} \cdot c_{gm})^{3/2}}{l_{gm}^3}. \quad (20)$$

Hierbei ist es sehr wichtig, daß die entsprechenden Gleichungen für stäbchenförmige und kugelförmige Teilchen in ihrer Form vollkommen identisch sind und sich nur in ihren Zahlenfaktoren unterscheiden.

Vergleich mit der Erfahrung.

A. Niedermolekulare langkettige Verbindungen.

Es soll die Gültigkeit der oben abgeleiteten Beziehungen an niedermolekularen langkettigen Verbindungen geprüft werden. Als das einfachste Beispiel seien zunächst Paraffine behandelt. Die Viscositätsdaten wurden den exakten Messungen von K. H. MEYER und A. VAN DER WYK¹⁾ entnommen. Tabelle 1 zeigt den Vergleich der mit Hilfe der verschiedenen Gleichungen gefundenen Moleküllängen mit den theoretisch aus der chemischen Konstitution berechneten. Die fünfte und sechste Spalte lassen erkennen, daß die unter Annahme von stäbchenförmigen Molekülen nach Gleichung (9) berechneten Werte sehr gut mit den Werten übereinstimmen, die aus der chemischen Konstitution unter Annahme vollkommener Langgestrecktheit der Moleküle herauskommen. Obwohl die Übereinstimmung ausgezeichnet ist, darf man jedoch nicht vergessen, daß

Tabelle 1. Berechnung der Moleküllänge und des Teilchendurchmessers der Paraffine aus den spezifischen Viscositäten der Lösungen.

<i>M</i>	Zahl der Kettenatome	r_{sp}	Moleküllänge in Å		Teilchendurchmesser in Å		
			gef.	ber. aus	gef.	ber.	
			Gl. (9)	chem. Konst.	Gl. (16)	Gl. (6)	
Paraffine mit normaler Kette.							
$C_{17}H_{36}$	240	17	0·0136	22·2	21·3	7·4	8·0
$C_{18}H_{38}$	254	18	0·0148	23·2	22·5	7·7	8·3
$C_{19}H_{40}$	268	19	0·0162	24·5	23·8	8·2	8·5
$C_{22}H_{46}$	310	22	0·0206	27·8	27·5	9·3	9·2
$C_{26}H_{54}$	366	26	0·0266	33·8	32·5	11·3	9·9
$C_{30}H_{62}$	422	30	0·0321	35·7	37·6	11·9	10·7
$C_{34}H_{70}$	478	34	0·0372	39·2	42·5	13·1	11·4
Paraffine mit verzweigter Kette.							
$C_{30}H_{62}$	422 ²⁾	24	0·0276	34·0	30·0	11·3	
$C_{33}H_{68}$	464 ³⁾	31	0·0321	36·8	38·7	12·2	
$C_{41}H_{98}$	660 ⁴⁾	31	0·0392	44·2	38·7	14·7	

¹⁾ K. H. MEYER und A. VAN DER WYK, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 1067.

²⁾ Perhydro-squalen. ³⁾ 16-Äthyl-hentriacontan. ⁴⁾ 16-Hexadecyl-hentriacontan.

besonders bei Paraffinen mit 17 oder 18 Kettenatomen die Bedingung $l/d \geq 15$ sicher nicht erfüllt ist, weil man aus den bekannten röntgenographischen Daten die Größe d mindestens mit 4 Å ansetzen muß. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Moleküle zwar längliche Form besitzen, aber $1/16 \cdot (l/d)^2$ ungefähr in der Größenordnung von 2.5 liegt. In solchen Fällen darf man natürlich nicht von der Gleichung (2) ausgehen. Es soll hier als Beispiel berechnet werden, ein wie großer Fehler dadurch in die Resultate hineinkommt, daß man 2.5 gegen $1/16 \cdot (l/d)^2$ vernachlässigt, wenn $1/16 \cdot (l/d)^2 = 2.5$ ist. Hier sollte man eigentlich 1.8 statt des Zahlenfaktor 1/16 benutzen; weil der Zahlenfaktor in die Endgleichung (9) als dritte Wurzel eingeht, wird durch seine Verdoppelung die Moleküllänge nur um etwa 26% verkleinert. So kommt bei $C_{17}H_{36}$ als Moleküllänge statt 22.2 Å, 18.7 Å heraus, während vollkommene Langgestrecktheit 21.3 Å verlangt. Die Korrektur wird bei normalen Paraffinen mit zunehmender Zahl der Kettenatome immer kleiner. Es geht hieraus zweifelsfrei hervor, daß die normalen Paraffine fast, aber nicht ganz vollkommen langgestreckt sind, selbst wenn sie in länglicher Form gelöst sind.

Bei Paraffinen mit verzweigter Kette ist die Übereinstimmung eben so gut wie bei nicht verzweigten. Die gefundenen Werte sind etwas größer als die berechneten, aber es ist ja auch zu erwarten, daß bei verzweigten Paraffinen wegen des größeren d eine größere Korrektur nötig ist, so daß hier die gefundenen Werte etwas kleiner werden müssen als die berechneten.

In Tabelle 2 wird an Viscositätsmessungen von H. STAUDINGER¹⁾ und Mitarbeitern gezeigt, daß die Gleichung (9) nicht nur bei Paraffinen, sondern auch bei anderen langkettigen Verbindungen gut anwendbar ist und tatsächlich dazu dienen kann, die Moleküllänge zu ermitteln.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist so gut, daß man folgern möchte, daß die Annahme tatsächlich experimentell bewiesen worden ist, daß die langkettigen niedermolekularen Substanzen in der Lösung langgestreckt sind. Die Sachlage ist indessen nicht ganz so einfach. In Spalte 7 der Tabelle 1 sind die unter Annahme der kugelförmigen Teilchen nach Gleichung (16) berechneten Teilchendurchmesser angegeben. Diese Werte stimmen wieder annähernd mit den unter Annahme der statistischen Knäuelung nach W. Kuhn nach Gleichung (6) berechneten überein.

¹⁾ H. STAUDINGER, Z. Elektrochem. 40 (1934) 434.

Tabelle 2. Berechnung der Moleküllänge von verschiedenen langkettigen Verbindungen aus den spezifischen Viscositäten der Lösungen.

	M	Zahl der Ketten- atome	r_{sp}	Moleküllänge in Å	
				gef. Gl. (9)	ber. chem. Konst.
Kohlenwasserstoffe in CCl_4 .					
<i>n</i> -Heptakosan	380	27	0·0287	33·2	33·7
<i>n</i> -Hentriakontan	436	31	0·0333	36·6	38·7
16 Äthylentriakontan	464	31	0·0330	37·2	38·7
16 Äthylidenhentriakontan .	462	31	0·0326	37·0	38·7
<i>n</i> -Pentatriakontan	492	35		sehr schwer löslich	
18 Äthylpentatriakontan . .	520	35	0·0375	40·4	43·7
Säureanhydride in CCl_4 .					
Laurinsäureanhydrid	382	25	0·0259	32·2	31·2
Myristinsäureanhydrid . . .	438	29	0·0314	35·9	36·2
Palmitinsäureanhydrid . . .	494	33	0·0354	39·0	41·2
Ester des Glykolmonobutyläthers in CCl_4 .					
Laurinat	300	20	0·0200	27·2	25·0
Myristinat	328	22	0·0214	28·7	27·5
Palmitat	356	24	0·0257	31·4	30·0

Weil also nicht nur unter Annahme der stäbchenförmigen, sondern auch der kugelförmigen Teilchen vernünftige Werte herauskommen, läßt sich leider noch nicht endgültig entscheiden, welche Form die richtigere ist. Es läßt sich aber schon heute mit Bestimmtheit sagen, daß unter beiden Annahmen die obere und die untere Grenze der Teilchenlänge gegeben werden.

B. Synthetische polymerhomologe Reihen.

Fassen wir nun Paraffine als Polymere des Methylens auf, dann kann man aus dem Wert für η_{sp} , c_{gm} und dem Molekulargewicht nach Gleichung (11) die mittlere Länge des Grundmoleküls berechnen. Bei der Berechnung wurden Viscositätsdaten von H. STAUDINGER und R. NODZU¹⁾ für uneinheitliche Fraktionen der Paraffine benutzt. Die Rechnungsergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Wie aus der vierten Spalte der Tabelle 3 hervorgeht, beträgt die durch Gleichung (11) ermittelte Länge des Grundmoleküls im Mittel 119 Å. Natürlich erhält man bei den in Tabelle 1 und 2 angegebenen

¹⁾ STAUDINGER Buch, S. 60.

Tabelle 3. Berechnung der Länge des Grundbausteins des Paraffins

Paraffin	\bar{M} kryoskop.	$\rho_{\text{flüssig}}$	\bar{L}_0 gem. in Å
C	136	0,723	1,36
C ₁₀	246	0,725	1,74
C ₁₈	422	0,726	2,16
C ₂₂	544	0,727	2,46
Paraffinmisch.	456	0,726	2,22
Paraffinmisch.	492	0,726	2,32

Literat. 1-14

verschiedenen Paraffinen ähnliche Resultate. Es ist allgemeingültig bekannt, daß die Länge einer $-\text{CH}_2\text{Gruppe}$ in einem Paraffinkette 1,26 Å beträgt. Der Wertebereich, der sich ergibt, entspricht dem.

Es liegen auch teilweise klassische Messungen von H. STURMANN und Mitarbeiter vor über die geometrischen polymeren Teilchen, deren Molekulargewicht kryoskopisch bestimmt worden sind¹. Ferner wurden solche von G. V. SCHULZ² im Laboratorium von H. STURMANN chemische Molekulargewichtbestimmungen von hochpolymeren Polymeren verschiedener polymerisationsgrade Polymeren durchgeführt. Typische Daten solcher Messungen wurden oben bereits in der Tabelle (II) bzw. (Ic) die mittlere Länge des Grundbausteins zu berechnen. In den Tabellen 3 bis 6 sind die gemessenen \bar{L}_0 -Werte aus Polymerisations- und Polymerisations- und Polymerisations zusammengefaßt. In den Tabellen ist \bar{L}_0 nur für die entsprechenden Tabellen angegeben, weil \bar{L}_0 für kugelförmige Teilchen genau 1/3 dieses Wertes beträgt. Die Werte in Klammern bedeuten, daß sie sich nur schätzen können, die kettenförmige eine ungefähre Schätzung besitzen können.

Tabelle 4. Berechnung der Länge des Grundbausteins des Polymeren aus dem Molekulargewicht

Polymerisations- grad der Funktion	Molekulargewicht		$\rho_{\text{flüssig}}$	\bar{L}_0 in Å
	kryoskop.	chem.		
9	304	312	0,72	1,37
23	452	736	0,72	1,76
33	1162	1536	0,72	1,96
54	1472	1544	0,72	2,16
100	2152	3144	0,72	2,36
100	2152	3144	0,72	2,36

¹ STURMANN, Ber. 5, 234, 296, 348. ² G. V. SCHULZ, J. physik. Chem. 64, 174 (1960) 417.

Tabelle 5. Berechnung der Länge des Grundmoleküls des Polymersäureoxyde. Grundmolekül: $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}-$.

Polymerisationsgrad	Molekulargewicht kryoskop. bzw. osmometr.	η_{sp}/c_{pol}	l_{gr} in Å
5	220	0.10	(5.1)
9	415	0.15	(3.84)
18	790	0.30	2.76
20	900	0.23	2.65
27	1170	0.33	2.65
37	1230	0.29	2.33
39	1610	0.40	2.17
59	2200	0.48	1.87
70	3040	0.54	1.57
140	5900	1.01	1.24
145	5900	1.05	1.26
210	9200	1.8	1.12
290	12000	2.2	1.00
577 ¹⁾	23200	2.2	0.65
893 ¹⁾	39300	5.05	0.60
2010 ¹⁾	88500	10.8	0.45

Tabelle 6. Berechnung der Länge des Grundmoleküls der Polymersäure. Grundmolekül: $-\text{CH}-\text{CH}_2$.

Polymerisationsgrad	Molekulargewicht kryoskop. bzw. osmometr.	η_{sp}/c_{pol}	l_{gr} in Å
17	1750	0.62	(4.15)
29	2950	0.91	3.35
29	3000	0.78	3.14
44	4600	1.07	2.56
47	4900	1.60	2.86
51	5300	1.16	2.45
67	7000	1.25	2.09
117	12200	2.34	2.35
1820 ¹⁾	189000 ¹⁾	24	0.62
4020 ¹⁾	420000 ¹⁾	46	0.46

Aus den Tabellen geht hervor, daß l_{gr} in Å, die mittlere Länge des Grundmoleküls, nicht konstant bleibt, sondern mit zunehmendem Molekulargewicht stetig abnimmt. Im Vergleich zu der Veränderung des Molekulargewichtes ist die Veränderung von l_{gr} aber ziemlich klein, so daß man bei ziemlich kleinem Bereich des Polymerisationsgrades l_{gr} annähernd als konstant betrachten kann. Unten sind Mittelwerte von l_{gr} von homokettenigen Polymeren der verschiedenen

¹⁾ Das Molekulargewicht wurde osmometrisch bestimmt.

Homologenreihen berechnet und mit den Werten, die aus röntgenographischen Untersuchungen der festen Substanzen oder aus der chemischen Konstitution zu erwarten sind, verglichen.

		Paraffine	Polyoxymethylene	Polyäthylenoxyde	Polystyrole
Länge des Grundmoleküls in Å	gef.	1·19	1·20	1·90	2·70
	ber.	1·25	1·90	2·17	2·50

Die gefundenen und berechneten Werte stimmen in allen Fällen gut überein.

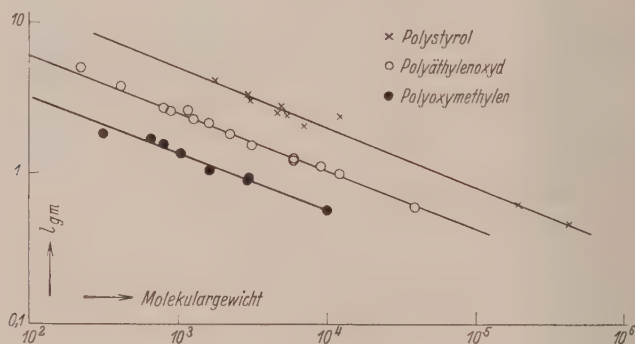


Fig. 1. Molekulargewichtsabhängigkeit der mittleren Länge des Grundmoleküls der synthetischen Hochpolymeren.

Trägt man die Funktion $l_{gm}-M$ in logarithmischem Maßstabe auf, so findet man, wie Fig. 1 zeigt, daß in allen den hier untersuchten Fällen eine einfache Beziehung

$$l_{gm} = K_G / M^{0.39} \quad (21)$$

besteht, wobei K_G eine Konstante bedeutet. Weil eine ähnliche Beziehung auch bei natürlichen hochpolymeren Verbindungen zu finden ist, wird von der Bedeutung dieser Gleichung erst später die Rede sein.

C. Natürliche hochpolymere Verbindungen.

Dieselbe Berechnung wie im vorangehenden Abschnitt wurde auch an natürlichen hochpolymeren Verbindungen, und zwar an Cellulose- und Stärkederivaten und an Kautschuk durchgeführt. Viscositäts- und Molekulargewichtsdaten wurden den Abhandlungen

von HERZOG und DERIPASKO¹⁾, HERZ²⁾, OBOGI und BRODA³⁾ und STAUDINGER und Mitarbeitern entnommen. Die Berechnungsergebnisse sind in den Tabellen 7 bis 11 wiedergegeben.

Tabelle 7. Berechnung der Länge des Grundmoleküls der Acetylcellulosen (Cellit).

Nr. der Fraktion	$M \cdot 10^{-3}$ (osmometr.)	η_{sp}/c_{gm}	l_{gm} in Å
Nach der Untersuchung von HERZOG und DERIPASKO. Lösungsmittel: Methylglykol.			
C II	23	21.4	4.6
B II B	28	35.7	3.9
M I	55	51.0	3.4
A III M	74	62.2	2.9
Nach der Untersuchung von HERZ. Lösungsmittel: Methylglykolacetat.			
I B	27	20.8	4.0
II A 3	38	37.4	3.9
II A 2	52	58.2	3.6
III A 2	64	58.2	3.2
IV A 2	62	64.5	3.2
Nach der Untersuchung von OBOGI und BRODA. Lösungsmittel: Aceton.			
XI	20	22.2	5.0
X	29	32.2	4.3
IX	38	36.0	3.8
VIII	45	44.3	3.7
VII	53	53.0	3.4
VI	64	62.2	3.3
V	77	67.4	2.9
IV	98	76.0	2.6

Tabelle 8. Berechnung der Länge des Grundmoleküls der Triacetylcellulose in Chloroform (nach der Untersuchung von H. STAUDINGER und G. DAUMILLER⁴⁾).

Nr.	$M \cdot 10^{-3}$ (osmometr.)	η_{sp}/c_{gm}	l_{gm} in Å
1	22.8	15.2	3.95
2	36.0	24.0	3.54
3	41.7	24.9	3.23
4	49.0	28.4	3.02
5	49.9	28.4	2.9
6	81.2	52.0	2.65
7	93.0	61.8	2.53
8	106	70.6	2.51
9	225	150	2.02

¹⁾ HERZOG und DERIPASKO, Cellulosechem. **13** (1937) 25. ²⁾ HERZ, Cellulosechem. **15** (1934) 95. ³⁾ OBOGI und BRODA, Kolloid-Z. **69** (1934) 172.

⁴⁾ H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219.

Tabelle 9. Berechnung der Länge des Grundmoleküls der Nitrocellulosen in Aceton (nach der Untersuchung von G. V. SCHULZ¹⁾).

Ausgangsmaterial	$M \cdot 10^{-3}$ (osmom.)	η_{sp}/c_{gm}	l_{gm} in Å
Viscoseide	51	59	3·76
Linters, stark gebleicht	82	82	3·07
Linters, stärker gebleicht	176	210	2·50
Fraktioniertes Produkt	189	180	1·81
Linters, schwach gebleicht	443	450	1·74

Tabelle 10. Berechnung der Länge des Grundmoleküls von Stärke und Stärketriacetat (nach der Untersuchung von H. STAUDINGER und E. HUSEMANN).

Nr. des Produktes	$M \cdot 10^{-3}$ (osmometr.)	η_{sp}/c_{gm}	l_{gm} in Å
Stärke in Formamid.			
IV	30	1·95	1·24
III	62	4·10	0·98
II	91	5·50	0·83
I	153	9·00	0·70
Stärketriacetat in Chloroform.			
IV b	45	4·75	1·87
IV a	60	6·2	1·67
IV	53	5·5	1·76
III	110	12·1	1·39
II	155	17·0	1·25
I	275	23·3	0·95
Stärketriacetat in Aceton.			
IV b	45	3·30	1·66
IV a	60	4·05	1·46
IV	55	3·65	1·49
III	115	7·90	1·05

Tabelle 11. Berechnung der Länge des Grundmoleküls von Kautschuk, Guttapercha, Hydrokautschuk und Hydrobalata (nach der Untersuchung von H. STAUDINGER und Mitarbeitern²⁾).

Substanz	M (kryosk.)	η_{sp}/c_{gm}	l_{gm} in Å
Kautschuk	3400	1·05	2·42
Kautschuk	4250	1·14	2·12
Guttapercha	6400	2·03	1·97
Guttapercha	2700	0·80	2·56
Hydrobalata	5360	1·64	2·08
Hydrokautschuk III	4550	1·2	2·06
Hydrokautschuk II	2700	0·02	2·68
Hydrokautschuk I	1600	0·48	3·07

¹⁾ G. V. SCHULZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 68 (1935) 2320. Buch, S. 396.²⁾ STAUDINGER

Vergleicht man l_{gm} -Werte, die bei den niedrigsten Polymeren jeder Reihe ermittelt worden sind, mit den aus röntgenographischen Untersuchungen der festen Substanzen oder aus der chemischen Konstitution zu erwartenden Werten, dann findet man, daß die beiden Werte mit der Ausnahme von Stärke größenordnungsmäßig gut übereinstimmen:

	Cellit	Triacetyl- cellulose	Nitro- cellulose	Stärke	Triacetyl- stärke	Kaut- schuk
Länge des Grund- moleküls in Å	gef. 5'0 ber. 5'1	3'95 5'1	3'76 5'1	1'24 (5'1?)	1'87 (5'1?)	2'42 4'10

Trägt man die Funktion $l_{gm}-M$ in logarithmischem Maßstabe auf, so zeigt sich, daß hier dieselbe einfache Beziehung vorliegt, wie bei den synthetischen Hochpolymeren, nämlich (vgl. Fig. 2 und 3):

$$l_{gm} = K_G / M^n. \quad (22)$$

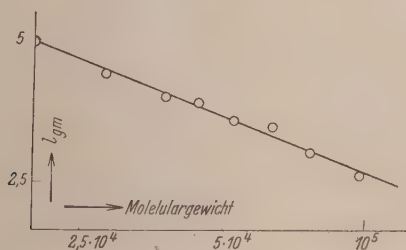


Fig. 2. Molekulargewichtsabhängigkeit der mittleren Länge des Grundmoleküls bei Cellit nach der Untersuchung von OBOGI und BRODA.

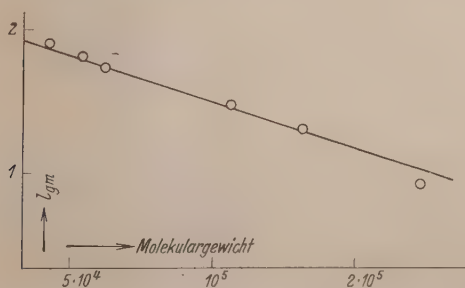


Fig. 3. Molekulargewichtsabhängigkeit der mittleren Länge des Grundmoleküls bei Triacetylstärke nach der Untersuchung von STAUDINGER und HUSEMANN.

Tabelle 12 zeigt die Größe von K_G und n für die verschiedenen polymerhomologen Reihen (wegen K_{kn} siehe folgende Seite):

Tabelle 12.

Substanz	Lösungsmittel	$(K_G)_n = 0.33$	n	K_{kn}
Polyoxymethylen	Benzol	13	0.39	0.146
Polyäthylenoxyd	Benzol	44	0.39	0.049
Polystyrol	Benzol	41	0.38	0.061
Cellit	Aceton	134—143	0.35—0.40	0.038—0.036
Triacetylcellulose	Chloroform	113	0.30	0.045
Nitrocellulose	Aceton	138—142	0.35	0.037—0.036
Stärke	Formamid	38	0.35	0.134 (?)
Triacetylstärke	Chloroform	66	0.33	0.077
	Aceton	58	0.40	0.088
Paraffin	Benzol	8.1	0.33 ¹⁾	0.154
Kautschuk	Benzol	36	0.33 ¹⁾	0.114

Die Größe n ist von einer Reihe zur anderen wenig verschieden und liegt zwischen 0.30 und 0.40. Bei der Berechnung unter Annahme von kugelförmigen Teilchen wird die Größe von n nicht verändert, während K_G genau $1/3$ der unter Annahme der Stäbchenform errechneten Größe betragen muß. Es ist daher die folgende Aussage qualitativ unabhängig von der Annahme der Teilchenform.

Durch Einsetzung der Beziehung (22) in Gleichung (12) erhält man eine Gleichung, die die Beziehung zwischen η_{sp}/c_{gm} und M darstellt:

$$\left. \begin{aligned} \eta_{sp}/c_{gm} &= 3 \cdot 10^{-5} \cdot K_G^3 (1/G)^2 M^{2-3n} \\ &= 3 \cdot 10^{-5} \cdot K_G^3 (1/G)^2 M^{1.1 \text{ bis } 0.8} \\ &\approx 3 \cdot 10^{-5} \cdot K_G^3 (1/G)^2 M. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als die bekannte STAUDINGERsche Viscositätsgleichung (4), dabei ist

$$K_m = 3 \cdot 10^{-5} (1/G)^2 K_G^3. \quad (24)$$

Folgerungen.

Wie in dem vorangehenden Abschnitt ausführlich gezeigt worden ist, läßt sich die STAUDINGERSche empirische Viscositätsgleichung aus den theoretischen Viscositätsgleichungen von EISENSCHITZ, KUHN, GUTH bzw. EINSTEIN in vollkommen übersichtlicher Weise ableiten. Die Ableitung ist unabhängig von der Annahme der Teilchenform.

¹⁾ Angenommen.

Wichtig ist hierbei die hauptsächlich an Hand der Versuchsergebnisse von H. STAUDINGER und Mitarbeitern festgestellte Beziehung (22).

Weil sich nach Gleichung (22) selbst unter Annahme der stäbchenförmigen Teilchen ergibt, daß die mittlere Länge des Grundmoleküls mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, muß man folgern, daß die Fadenmoleküle mit zunehmendem Molekulargewicht immer stärker verbogen, geknüllt oder geknäuelte werden. Es ist daher ausgeschlossen, daß die großen Fadenmoleküle in der Lösung vollkommen langgestreckt sind. In Übereinstimmung mit der Anschauung von H. MARK und W. KUHN ist die STAUDINGERSche empirische Gleichung annähernd richtig, aber ihre Deutung ist nicht immer zutreffend. Die Gesamtlänge des Moleküls ergibt sich aus Gleichung (22).

Gesamtlänge des Moleküls:

$$l = l_{gm} \cdot M/G = (K_G/G) \cdot M^{1-n} = (K_G/G) \cdot M^{0.6 \text{ bis } 0.7}. \quad (24)$$

Es ist nun interessant zu sehen, wie stark die Fadenmoleküle in der Lösung geknüllt sind. Der Knüllungsgrad κ läßt sich durch die folgende Gleichung definieren:

$$\kappa = \frac{L_{gm}}{l_{gm}} - 1 = \frac{L_{gm}}{K_G} M^n - 1 = K_{kn} M^n - 1, \quad (25)$$

wobei L_{gm} die röntgenographisch feststellbare oder aus der chemischen Konstitution der Substanz zu erwartende Länge des Grundmoleküls und K_{kn} eine für jede polymerhomologe Reihe charakteristische Konstante (Knüllungskonstante) bedeuten. $K_{kn} \cdot M^n$ gibt daher an, wievielfach die Fadenmoleküle durch Knüftung kürzer geworden sind, als wenn sie vollkommen langgestreckt wären. Der Knüllungsgrad κ bedeutet, wie oft die Fadenmoleküle in Ästen von durchschnittlich gleicher Länge scharf sich verbiegen müssen, um in dem oben gegebenen Grad verkürzt zu werden (vgl. Fig. 4).

Die Knüllungskonstanten der verschiedenen polymerhomologen Reihen sind schon in Tabelle 12 angegeben. Die Werte beziehen sich auf die unter Annahme der Stäbchenform berechneten Zahlen. Bei kugelförmigen Teilchen werden die K_{kn} -Werte dreimal so

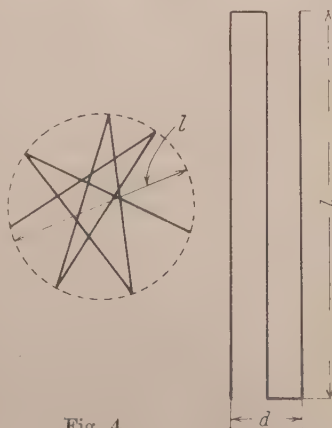


Fig. 4.

groß. Der K_{kn} -Wert ist bei Paraffin und Polyoxymethylen fast derselbe und am größten, und bei Kautschuk etwas kleiner. Bei Polystyrol und Äthylenoxyd ist der Wert viel kleiner, vielleicht wegen seitlicher Phenylgruppen bzw. anfänglicher Mäanderform. Bei Cellulosederivaten ist der Wert am kleinsten, wahrscheinlich weil die Moleküle in der Kette Pyranoseringe besitzen. Triacetylstärke besitzt einen etwa doppelt so großen K_{kn} -Wert wie Triacetylcellulose. Der Grund ist noch nicht klar, aber es ist möglich, wie H. STAUDINGER annimmt, daß an der Hauptkette zahlreiche Seitenketten glucosidisch gebunden sind.

Tabelle 13. Die obere und untere Grenze des Knüllungsgrades.

Molekular- gewicht	Nitrocellulose bzw. Cellit			Paraffine		
	Polymeri- sationsgrad	obere Grenze	untere Grenze	Polymeri- sationsgrad	obere Grenze	untere Grenze
50				3·57	0·70	— 0·43
100				7·13	1·14	— 0·28
200				14·3	1·70	— 0·10
500	1·82	— 0·12	— 0·71	35·7	2·66	0·22
10 ³	3·64	0·11	— 0·63	71·3	3·62	0·54
5 · 10 ³	18·2	0·93	— 0·36	357	6·92	1·64
10 ⁴	36·4	1·39	— 0·20			
5 · 10 ⁴	182	3·08	0·36			
10 ⁵	364	4·16	0·72			
5 · 10 ⁵	1820	7·82	1·94			
10 ⁶	3640	10·1	2·7			

Mit Hilfe der K_{kn} -Werte für kugelförmige bzw. stäbchenförmige Teilchen läßt sich die obere und untere Grenze des Knüllungsgrades berechnen. Tabelle 13 zeigt die Rechnungsergebnisse für Nitrocellulose (bzw. Cellit) und Paraffine.

Aus der unteren Grenze des Knüllungsgrades geht hervor, daß zwar die Knüllung entscheidende Bedeutung für die Viscosität besitzt, aber der Knüllungsgrad recht klein ist. Bei der bisher bekannten höchstmolekularen Nitrocellulose (Molekulargewicht $4·43 · 10^5$ nach SCHULZ) ist es nicht einmal nötig, daß die Fadenmoleküle zweimal scharf verbogen sind. Selbst bei der oberen Grenze (kugelförmige Teilchen) genügt es, daß sie etwa achtmal scharf verbogen werden.

Die in dem theoretischen Teil abgeleiteten Gleichungen führen zu weiteren Folgerungen über die Viscosität der Fadenmoleküle.

Gewöhnlich findet man an derselben Lösung bei höherer Temperatur einen etwas höheren η_{sp}/c_{gm} -Wert; dies bedeutet nach

Gleichung (12) bzw. (19), daß l_{gm} abgenommen hat, weil dabei das Molekulargewicht unverändert ist. Die Abnahme des l_{gm} -Wertes hat mit der Solvatation direkt nichts zu tun, weil diese nur die Dicke, aber nicht die Länge des Moleküls verändern kann. Die Abnahme des l_{gm} -Wertes muß daher mit der mit zunehmender Temperatur stärker werdenden freien Drehbarkeit der Bindungen verbunden sein. In ähnlicher Weise läßt sich die Lösungsmittelabhängigkeit des η_{sp}/c_{gm} -Wertes erklären. Sie ist nicht auf die Verschiedenheit des Solvatationsgrades, sondern auf die Verschiedenheit der Drehbarkeit der Bindungen in Folge des Lösungsmiteleinflusses zurückzuführen. Es ist ja bekannt, daß das Potential der drehbaren Gruppen durch die Nachbarmoleküle beeinflußt wird.

Wenn zwei Substanzen mit verschiedenem Molekulargewicht bei gleicher Gewichtskonzentration denselben η_{sp}/c -Wert besitzen, dann sind im Gegensatz zu H. STAUDINGER nach Gleichung (10) bzw. (17) die Moleküllängen verschieden. Squalenhexahydrobromid besitzt ein etwa doppelt so großes Molekulargewicht wie Squalen, aber η_{sp}/c ist nach STAUDINGER z. B. in Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ fast dasselbe. Dies bedeutet, daß das Molekül von Squalenhexahydrobromid etwa 1,25 mal länger ist als Squalen selbst. Hexabromid ist wahrscheinlich wegen der schwächeren freien Drehbarkeit langgestreckter als Squalen.

Über die Ableitung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstante usw. von H. STAUDINGER soll später berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. G. KITA dankt der Verfasser aufrichtigst für das entgegengebrachte fördernde Interesse.

¹⁾ Vgl. Anmerkung 1, S. 412.

Biegung von Thallium- und Cadmiumatomstrahlen an Öberflächen.

Von

G. Vészi.

(Aus dem Forschungslaboratorium der Tungstam-Werke, Ujpest b. Budapest.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 37.)

Durch Reflexion von Tl - und Cd -Atomstrahlen thermischer Geschwindigkeit an bewegten Öberflächen wurden Beugungsringe erhalten. Das Zustandekommen dieser, aus den gebeugten Atomen selber bestehenden Ringe wird als Beugung an den ungeordnet verteilten Einzelmolekülen der Öberfläche gedeutet, und eine optische Analogie gegeben. Es wird darauf hingewiesen, daß der korpuskulare Durchmesser der gebeugten Teilchen ihre DE BROGLIE-Wellenlänge um ein bis zwei Zehnerpotenzen übertrifft.

Im Jahre 1930 veröffentlichte ich an dieser Stelle eine Arbeit über Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an Öberflächen¹⁾. Verschiedene Metalle wurden aus elektrisch beheizten Öfchen verdampft, durch eine Reihe von Spaltblenden ein Atomstrahl von einigen Zehntelmillimeter Breite ausgeblendet und gegen eine nahezu zylindrisch gekrümmte, mit 15 m sec Umfangsgeschwindigkeit im Hochvakuum rotierende Öberfläche gerichtet. Die letzte Blende aus poliertem Kupfer besaß einen Spaltkanal von $1.5 \cdot 20 \text{ mm}^2$ Querschnitt, war koaxial zur Öberfläche in 2 mm Abstand von ihr angeordnet und wurde, um die reflektierten Atome auszukondensieren, während der Versuche mit flüssiger Luft gekühlt. Die Strahlintensitäten wurden so eingestellt, daß sich innerhalb von 2 bis 3 Stunden ein gut sichtbarer Metallbeschlag um den Spalt der Auffangblende herum abgesetzt hatte, aus dessen Asymmetrie in bezug auf den Spalt auf das Vorhandensein oder Fehlen einer Mitführung der Metallatome durch die Öberfläche gefolgert werden konnte.

Diese Metallbeschläge wiesen nun im Falle des Thalliums und Cadmiums eine auffallende und besondere Struktur auf, für die damals keine Erklärung gefunden werden konnte.

¹⁾ G. VÉSZI, Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an Öflächen., Z. physik. Chem. (B) 11 (1930) 211 bis 221.

Bei den Versuchen mit diesen zwei Metallen war der mittlere, ovale, zusammenhängende Metallfleck um den Blendenspalt herum stets noch von einem System diskreter, scharf begrenzter Ringe von einigen Zehntelmillimeter Breite umgeben. Während diese sechs bis acht elliptischen Ringe von denen manche dublettartige Struktur zeigten, aus reflektiertem und kondensiertem Metall bestanden und, ohne irgendwo an Schärfe einzubüßen, den mittleren Metallfleck vollständig umschlossen, waren die mehrere Millimeter breiten Zwischenzonen zwischen den Ringen stets praktisch frei von kondensiertem Metall.

Die Ringsysteme sowohl des Thalliums wie auch des Cadmiums zeigten stets nur reine „Impulsverschiebung“ (siehe loc. cit.), d. h. nur diejenige geringe Asymmetrie, die der Impulsübertragung von der rotierenden Öboberfläche auf die reflektierten Atome entsprach. (Verweilzeit innerhalb der Fehlergrenzen gleich Null, also Reflexion und keine Reemission.)

Fig. 1 zeigt einen typischen Thalliumbeschlag in natürlicher Größe und ist aus loc. cit. S. 214, übernommen. Man sieht nur einen scharfen Ring des Systems vollständig, der sich bei genauem Hinsehen in ein Dublett auflöst. Rechts ist noch die Andeutung eines zweiten Ringes innerhalb des ersten zu sehen. Wie seinerzeit beschrieben, ließen sich leider nur die gröberen Details photographisch festhalten, während die Zartheit der übrigen, mit bloßem Auge gut sichtbaren Ringe, wie auch die Gewölbtheit der Aufangblende dies für die feineren Details unmöglich machte.

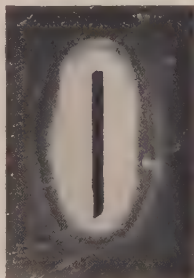


Fig. 1.

Beim Anblick der Fig. 1, noch mehr aber bei der Betrachtung der vollen Ringsysteme der Thallium- und Cadmiumbeschläge in natura, drängt sich der Gedanke an Beugungserscheinungen von selbst auf. Diese Ringsysteme aber als eine Art von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen anzusprechen, war kaum möglich, da ja die Verwendung einer Blende mit langem Spalt, an Stelle des üblichen feinen Loches zu einer gänzlichen Verschmierung derartiger Diagramme hätte führen müssen.

Da ich seiner Zeit keine anderen Deutungsmöglichkeiten in Betracht zog, äußere Umstände aber zu einer völligen Änderung meines Arbeitsgebietes geführt haben, ließ ich die Angelegenheit 7 Jahre

lang auf sich beruhen, bis schließlich eine kürzlich stattgehabte Diskussion mit Fachgenossen, insbesondere mit Dr. SELÉNYI mich veranlaßt hat, das Problem erneut aufzugreifen und einer befriedigenden Lösung zuzuführen.

Die Ringe der Fig. 1 sind in der Tat Beugungsringe, entstanden durch Beugung der Thalliumatome, Atomgewicht 204, Atomradius 2 Å, DE BROGLIE-Wellenlänge 0,06 Å, an den ungeordnet verteilten Einzelmolekülen der Oberfläche.

Ersetzen wir nämlich die Atomwellen mit $\lambda = 0,06 \text{ Å}$ durch Lichtwellen mit $\lambda = 5000 \text{ Å}$, die beugenden Oberflächenmoleküle von einigen Å Durchmesser durch Lycopo-
diumpulver von $30 \mu = 300\,000 \text{ Å}$ Korngröße, das auf eine Glasplatte aufgestäubt ist, so hat sich nur der Maßstab etwa im Verhältnis 1:100\,000 geändert und wir erhalten das in Fig. 2 wiedergegebene Bild, das in allen wesentlichen Zügen mit dem in Fig. 1 wiedergegebenen identisch ist!



Fig. 2.

Beide Erscheinungen sind auf Beugung an unregelmäßig verteilten, einander gleichen Einzelteilchen zurückzuführen. In diesem Fall addieren sich

die Intensitäten der von den einzelnen Teilchen erzeugten, untereinander identischen Beugungsbilder, und die Form des Primärstrahlquerschnittes spielt hierbei keine andere Rolle, als die Gestalt des Beugungsbildes zu bestimmen.

Daß die Beugungsbilder mit Atomstrahlen eine so hohe Intensität und Schärfe zeigen, ist zurückzuführen auf die große Anzahl der beugenden Teilchen pro Quadratzentimeter, die etwa 10^{15} beträgt.

Es dürfte dies wohl das erstemal gewesen sein, daß Beugungserscheinungen mit schweren Atomen (204 bzw. 112) beobachtet wurden, und wohl der zweite Fall, daß der Wellencharakter chemisch stabiler Masseteilchen überhaupt nachgewiesen werden konnte.

Die Versuche werden wieder aufgenommen, zunächst einmal um die alten Resultate von neuem zu erhalten und quantitativ zu deuten.

Der Photodichroismus von Ausbleichfarbschichten in Abhängigkeit von der Belichtung.

(Versuch einer mathematischen Behandlung des WEIGERT-Effektes.)

Von

Georg Ungar.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 37.)

1. Einleitung. 2. Zurückführung des WEIGERT-Effektes auf die optische Anisotropie der Farbstoffmoleküle. 3. Die Bedeutung des Photodichroismus für photochemische Untersuchungen. 4. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten eines Moleküls von seiner Lage zum elektrischen Vektor. 5. Die Abhängigkeit der Molekülzahl von der Belichtung bei isotroper Ausbleichung. 6. Die Abhängigkeit der Molekülzahl von der Belichtung bei anisotroper Ausbleichung. 7. Die Abhängigkeit des Photodichroismus von der Belichtung. 8. Diskussion des Funktionsverlaufes. 9. Die Bestimmung der Quantenausbeute mit Hilfe der Photodichroismuskurve.

Der WEIGERT-Effekt wird auf die optische Anisotropie lichtempfindlicher Farbstoffmoleküle zurückgeführt. Auf Grund der Annahme, daß in der unbelichteten Schicht die Farbstoffmoleküle über alle Lagen statistisch verteilt sind, wird eine Formel abgeleitet, die den Dichroismus in Abhängigkeit von der Belichtung und dem Dichroismus der Farbstoffmoleküle für Erregungs- und Beobachtungsfarbe darstellt.

Folgende Zeichen wurden eingeführt: E_1 und E_2 sind die Extinktionen der mit I Quanten bei einer Ausbeute γ belichteten Schicht für linear polarisiertes Licht, das in der Richtung des Erregungslichtes bzw. senkrecht dazu schwingt. E_0 ist die Extinktion der unbelichteten Schicht und $\bar{\epsilon}$ ihr mittlerer molekularer Absorptionskoeffizient, definiert durch die Beziehung $E_0 = N_0 \cdot \bar{\epsilon}$, wo N_0 die Zahl der Farbstoffmoleküle pro Quadratcentimeter bedeutet. $\vartheta = (\epsilon_2 - \epsilon_1) / \bar{\epsilon}$ ist die Differenz der Grenzwerte des molekularen Absorptionskoeffizienten ϵ_1, ϵ_2 dividiert durch seinen Mittelwert $\bar{\epsilon}$.

Der Photodichroismus in der Erregungsfarbe wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$(E_1 - E_2)/E_0 = \varphi = -\frac{\vartheta}{2} e^{-I\gamma\bar{\epsilon}(1-\vartheta/3)} \cdot \{F(I\gamma\bar{\epsilon}\vartheta) + 3F'(I\gamma\bar{\epsilon}\vartheta)\}.$$

Die Funktionen $F(i)$ und $F'(i)$ lassen sich durch das GAUSSsche Fehlerintegral ϕ und (für negatives ϑ) durch die ebenfalls tabellierte Funktion $\int_0^x e^{-t^2} dt$ darstellen.

Es gelten die Beziehungen

$$F(i) = \frac{1}{\sqrt{i}} \cdot \int_0^{\sqrt{i}} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{i}} \phi(\sqrt{i}) \quad \text{für } i > 0,$$

$$F(i) = \frac{1}{\sqrt{-i}} \cdot \int_0^{\sqrt{-i}} e^{t^2} dt \quad \text{für } i < 0$$

und

$$F'(i) = \frac{dF(i)}{di} = \frac{1}{2i} \cdot \{e^{-i} - F(i)\}.$$

Aus der Höhe des Maximums der Photodichroismuskurve kann man ϕ und dadurch γ ermitteln. Das gilt aber nur, solange die Extinktion im betrachteten Spektralgebiet nicht viel größer ist als 0.2. Bei stärkerer Absorption trifft die obige Formel nicht zu, und nur die Annäherungsformel für schwache Belichtungen

$$\phi = -\frac{2}{15} \partial^2 I \gamma \bar{e}$$

behält auch in diesem Falle ihre Gültigkeit. Diese Gleichung gestattet die Bestimmung der Quantenausbeute auch bei beliebig starker Absorption, nur muß dann der molekulare Dichroismus anderweitig bestimmt werden, was wohl nur in seltenen Fällen möglich sein wird.

Die abgeleiteten Formeln gelten streng nur für Farbstoffe, deren Moleküle optisch einachsig sind, es ist aber anzunehmen, daß sie auch die Photodichroismuskurven von Schichten mit dreiachsigen Farbstoffmolekülen im allgemeinen mit genügender Annäherung wiedergeben.

1. Einleitung.

Gelatine- bzw. Kollodiumschichten, die mit einem lichtempfindlichen Farbstoff angefärbt sind, zeigen nach Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht optische Anisotropie, und zwar in der Regel sowohl Dichroismus als auch Doppelbrechung. Diese Erscheinung wurde zuerst von F. WEIGERT¹⁾ beobachtet und wird danach auch als WEIGERT-Effekt bezeichnet. Die weiteren Untersuchungen über Photoanisotropie stammen zum großen Teil ebenfalls von WEIGERT und seinen Mitarbeitern²⁾. Einen Beitrag zum Verständnis des WEIGERT-Effektes lieferten die Untersuchungen von ZOCHER und JACOBY³⁾ über die Erzeugung optischer Anisotropie in Farbstoffschichten⁴⁾.

¹⁾ F. WEIGERT, Verh. dtsh. physik. Ges. **21** (1919) 479, 615, 623. ²⁾ Ein Verzeichnis der Arbeiten der WEIGERTschen Schule findet sich bei WEIGERT und J. MATULIS, Kolloid-Beih. **38** (1933) 384. ³⁾ H. ZOCHER und F. C. JACOBY, Kolloid-Beih. **24** (1927) 365. ⁴⁾ Auch in Halogensilberschichten kann Photoanisotropie hervorgerufen werden, vgl. dazu außer den WEIGERTschen Arbeiten z. B.: H. ZOCHER und K. COPER, Z. physik. Chem. (A) **132** (1928) 393; **139** (1928)

2. Zurückführung des WEIGERT-Effektes auf die optische Anisotropie der Farbstoffmoleküle.

Die Deutung der Photoanisotropie von Farbstoffschichten beruht auf der Annahme, daß die lichtempfindlichen Elementarteilchen anisotrop sind. WEIGERT¹⁾ betrachtet als lichtempfindliche Elementarteilchen sogenannte „Elementarmicellen“, das sind angefärbte Micellen des Bindemittels. Gelatine oder Kollodium. ZOCHER und JACOBY²⁾ haben aber auch in bindemittelfreien Farbstoffschichten durch Parallelrichtung der Farbstoffmoleküle (z. B. durch Polieren) optische Anisotropie hervorgerufen und dadurch gezeigt, daß die Farbstoffmoleküle selbst als die anisotropen Elementarteilchen angesehen werden können.

Bei einem optisch anisotropen Molekül hängt der Absorptionskoeffizient für linear polarisiertes Licht von der Lage des elektrischen Vektors in bezug auf die Achsenrichtungen des Moleküls ab. Bei einem einachsigen Molekül z. B. hat der Absorptionskoeffizient (für jede Wellenlänge monochromatischen Lichtes) zwei Grenzwerte, und zwar für Licht, dessen elektrischer Vektor in der Richtung der Hauptachse schwingt bzw. für Licht jeder darauf senkrechten Schwingungsrichtung. Wenn der Absorptionskoeffizient für Licht, das in der Richtung der Hauptachse schwingt, am größten ist, spricht man von positivem Dichroismus; Moleküle, deren Absorptionskoeffizient in der Richtung der Hauptachse seinen Minimalwert besitzt, sind als negativ dichroitisch zu bezeichnen.

In Gelatine- oder Kollodiumschichten sind die Farbstoffmoleküle zunächst regellos verteilt, die Schicht ist daher statistisch isotrop. Die sogenannten Ausbleichfarbstoffe liefern im Licht Zersetzungsprodukte, die farblos oder doch nur so schwach gefärbt sind, daß man ihre Absorption und ihren Dichroismus vernachlässigen kann. Bei Bestrahlung einer solchen Schicht mit linear polarisiertem, monochromatischem Licht werden die einzelnen Moleküle um so schneller zerstört, je kleiner der Winkel ist, den ihre Achse größter Absorption mit der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors einschließt. Dadurch nimmt die Extinktion für Licht von der Schwingungsrichtung (und der Farbe) des Erregungslichtes schneller ab als für Licht anderer

263; 141 (1929) 217. Die Verhältnisse sind hier wesentlich verwickelter als bei Ausbleichfarbschichten und die folgenden Überlegungen und Ableitungen beziehen sich nicht auf Halogensilberschichten.

¹⁾ Vgl. z. B.: WEIGERT u. MATULIS, a. a. O. ²⁾ ZOCHER u. JACOBY, a. a. O.

Schwingungsrichtungen, d. h. es tritt Dichroismus auf. Mit zunehmender Belichtung werden aber schließlich alle Moleküle zerstört und die Extinktion wird für jede Schwingungsrichtung Null. Der Photodichroismus muß also mit steigender Belichtung zunächst zunehmen, ein Maximum durchschreiten und allmählich bis auf Null sinken. Diesen Kurvenverlauf hat WEIGERT¹⁾ auch experimentell beobachtet.

Größe und Vorzeichen des Photodichroismus liefert die Definition, daß der Dichroismus durch $E_1 - E_2$ zu messen ist, die Differenz der Extinktionswerte für Licht in der Schwingungsrichtung des Erregungslichtes und für senkrecht dazu schwingendes Licht. Aus dem obigen ergibt sich, daß bei Ausbleichfarbstoffen oder allgemeiner bei Stoffen, die Photolysenprodukte mit geringerem molekularen Dichroismus liefern, der Photodichroismus für die Erregungsfarbe immer negativ ist. Das Vorzeichen des Photodichroismus für Licht anderer Farbe hängt natürlich vom spektralen Verlauf des molekularen Dichroismus ab. Wenn der molekulare Dichroismus beim Reaktionsprodukt größer ist als bei der lichtempfindlichen Substanz — das ist insbesondere bei der Photolyse von Halogensilber der Fall —, dann wird das Vorzeichen des Photodichroismus auch für die Erregungsfarbe von der Anisotropie der verschwundenen und der entstandenen Moleküle bestimmt.

3. Die Bedeutung des Photodichroismus für photochemische Untersuchungen.

WEIGERT hat erkannt, daß der Photodichroismus als Meßmethode für die quantitative Verfolgung von Ausbleichreaktionen große Bedeutung besitzt. Mit Hilfe des Polarimeters kann man nämlich schon sehr kleine Werte von $E_1 - E_2$ genau messen, auch wenn die entsprechende Änderung der Gesamtextinktion noch überhaupt nicht erkennbar ist. WEIGERT²⁾ hat daher mit Hilfe von vereinfachenden Annahmen über die Lagerung der Elementarteilchen eine Beziehung zwischen der Zahl der umgesetzten Teilchen und dem Photodichroismus abgeleitet. Nach dieser Formel, die nur für schwache Belichtungen gilt, ist der Dichroismus der Zahl der zerstörten Teilchen einfach proportional. WEIGERT und MATULIS haben diese Beziehung zur Bestimmung der Quantenausbeute bei der Ausbleichung von

¹⁾ F. WEIGERT, Verh. dtsh. physik. Ges. **21** (1919) 619.
MATULIS, a. a. O.

²⁾ WEIGERT und

Helianthin und Metanilgelb benutzt. Sie mußten dabei allerdings noch die Annahme einführen, daß hier die Elementarteilchen alles Licht, dessen Schwingungsrichtung senkrecht zu ihrer Hauptachse steht, nicht merklich absorbieren, so daß der Dichroismus der Elementarteilchen ihrem maximalen Absorptionskoeffizienten gleich gesetzt werden kann.

Im allgemeinen ist aber zur Bestimmung der Quantenausbeute aus dem Photodichroismus die Kenntnis des molekularen Dichroismus notwendig. Im folgenden soll nun auf Grund wesentlich allgemeinerer Annahmen, als sie WEIGERT verwendet hat, eine Formel für die Belichtungs-Photodichroismuskurve abgeleitet werden, die gestattet, aus der Lage des Maximums den molekularen Dichroismus zu bestimmen.

4. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten eines Moleküls von seiner Lage zum elektrischen Vektor.

Nach dem BEERSchen Absorptionsgesetz ist die Extinktion einer Farbstoffschicht der Anzahl der Farbstoffmoleküle pro Quadratcentimeter direkt proportional und von der Dicke der Schicht unabhängig. Man kann daher einen „molekularen Absorptionskoeffizienten“ ε definieren durch die Beziehung

$$\ln I_0/I = E = N \cdot \varepsilon, \quad (1)$$

worin I_0 eine auf die Schicht auffallende Lichtmenge, I die entsprechende austretende Lichtmenge, E die Extinktion und N die Zahl der Farbstoffmoleküle pro Quadratcentimeter der Schicht bedeuten. Bei anisotropen Molekülen in statistischer Verteilung tritt in Gleichung (1) an Stelle von ε der mittlere molekulare Absorptionskoeffizient $\bar{\varepsilon}$.

Der Absorptionskoeffizient eines dreiaxigen Moleküls, dessen eine Achse um den Winkel φ gegen den elektrischen Vektor \mathbf{e} des auffallenden Lichtstrahles geneigt ist, während die Projektion von \mathbf{e} auf die Ebene der anderen beiden Achsen mit diesen die Winkel ψ bzw. $\pi/2 - \psi$ bildet (Fig. 1), ist durch den Ausdruck bestimmt

$$\varepsilon_{\varphi, \psi} = \varepsilon_1 \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \varphi \cos^2 \psi + \varepsilon_3 \sin^2 \varphi \sin^2 \psi. \quad (2)$$

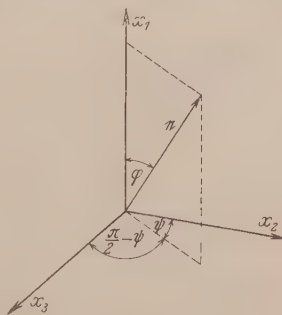


Fig. 1. Die Lage des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtes zu den Achsen des Moleküls.

Die Zahl der Teilchen, deren Achsen zum elektrischen Vektor Winkel zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ bzw. von ψ bis $\psi + d\psi$ einnehmen, ist

$$n_{\varphi, \psi} = \nu_{\varphi, \psi} \sin \varphi d\varphi d\psi.$$

Hier ist $\nu_{\varphi, \psi}$ eine Funktion, welche die Häufigkeit der Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Lage mißt, und $\sin \varphi d\varphi d\psi$ das Flächenelement der Lagenkugel.

In der unbelichteten und auch sonst in keiner Weise geordneten Schicht ist $\nu_{\varphi, \psi}$ von φ und ψ unabhängig und daher eine Konstante, die mit Hilfe der Bedingung berechnet werden kann, daß die Summe aller $n_{\varphi, \psi}$ der Gesamtzahl der Teilchen N_0 gleich sein muß:

$$N_0 = \sum_{\varphi, \psi} n_{\varphi, \psi} = \nu_0 \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=\pi} \sin \varphi d\varphi d\psi.$$

Daraus ergibt sich

$$\nu_0 = N_0/2\pi.$$

Die Gesamtextinktion aller Teilchen gleicher Lage für Licht einer vorgeschriebenen Schwingungsrichtung ist gleich $\varepsilon_{\varphi, \psi} \cdot n_{\varphi, \psi}$ und durch Integration über φ und ψ erhält man daraus den allgemeinen Ausdruck für die Extinktion der ganzen Schicht

$$E_1 = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=\pi} \varepsilon_{\varphi, \psi} \nu_{\varphi, \psi} \sin \varphi d\varphi d\psi. \quad (3)$$

In der ungeordneten Schicht hat die Extinktion für jedes polarisierte Licht den gleichen Wert E wie für natürliches Licht. Setzt man in Gleichung (3) für $\nu_{\varphi, \psi}$ den entsprechenden Wert $N_0/2\pi$ ein und für $\varepsilon_{\varphi, \psi}$ den Ausdruck aus Gleichung (2), dann geht Formel (3) über in

$$E_1 = E = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=\pi} \frac{N_0}{2\pi} (\varepsilon_1 \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \varphi \cos^2 \psi + \varepsilon_3 \sin^2 \varphi \sin^2 \psi) \sin \varphi d\varphi d\psi.$$

Die Quadratur dieses Integrals liefert

$$E = N_0 \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{3}. \quad (4)$$

Der oben eingeführte mittlere molekulare Absorptionskoeffizient ist also

$$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)/3.$$

5. Die Abhängigkeit der Molekülzahl von der Belichtung bei isotroper Ausbleichung¹⁾.

Zur Berechnung des Photodichroismus werde zunächst die Ausbleichung einer Schicht mit isotropen Teilchen behandelt. Die von

¹⁾ Isotrope Ausbleichung tritt ein bei Belichtung isotroper Teilchen durch beliebiges Licht oder bei Belichtung anisotroper Teilchen mit isotropem Licht. Iso-

einer Schicht mit der Extinktion E absorbierte Lichtmenge ist nach Gleichung (1)

$$I_0 - I = I_0(1 - e^{-E}).$$

Wenn man e^{-E} in eine Reihe entwickelt und die Glieder zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt, geht die obige Gleichung in den Ausdruck über

$$I_0 - I = I_0 E, \quad (5)$$

der für $E < 0.2$ eine gute Annäherung darstellt.

Bei einer Quantenausbeute von $\gamma = 1$ ist die Zahl der zerstörten Moleküle gleich der in Quanten gemessenen absorbierten Lichtmenge. Da die Extinktion $E = N \cdot \varepsilon$ sich durch die Belichtung ändert, muß man zunächst eine kleine Lichtmenge ΔI betrachten, die ΔN Moleküle zerstört. Es ist dann

$$\Delta N = -\Delta I \cdot N \varepsilon.$$

Durch Übergang zu den Differentialen erhält man die Differentialgleichung

$$dN/N = -\varepsilon dI.$$

Deren Lösung ist die Beziehung

$$N_I = N_0 e^{-\varepsilon I}, \quad (6)$$

welche N_I , die Zahl der nach der Belichtung unzerstört gebliebenen Moleküle in Abhängigkeit von der Belichtung I (in Quanten gemessen) darstellt.

6. Die Abhängigkeit der Molekülzahl von der Belichtung bei anisotroper Ausbleichung¹⁾.

Wenn man die Einwirkung von polarisiertem Licht auf anisotrope Moleküle betrachtet, kann man die Ausbleichformel Gleichung (6) nur auf Moleküle gleicher Lage verwenden, wobei man für $N_I (n_{\varphi, \psi})_I$ und für ε $\varepsilon_{\varphi, \psi}$ zu setzen hat. Aus der so erhaltenen Gleichung

$$(n_{\varphi, \psi})_I = (n_{\varphi, \psi})_0 \cdot e^{-I \varepsilon_{\varphi, \psi}} \quad (7)$$

ergibt sich die Gesamtzahl der unzerstörten Moleküle N_I durch Integration über alle Lagen

$$N_I = N_0 \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=\pi} e^{-I(\varepsilon_1 \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \varphi \cos^2 \psi + \varepsilon_3 \sin^2 \varphi \sin^2 \psi)} \cdot \sin \varphi d\varphi d\psi.$$

tropes Licht ist nicht paralleles natürliches Licht, sondern von allen Seiten mit gleicher Intensität auffallendes, natürliches Licht, oder anderes Licht, welches in drei zueinander senkrechte lineare Schwingungen gleicher Intensität zerlegt werden kann.

¹⁾ Von den verschiedenen Möglichkeiten anisotroper Ausbleichung wird nur der Fall der Belichtung mit Licht einer einzigen Schwingungsrichtung behandelt.

Eine Durchführung dieser Integration in geschlossener Form ist nur möglich, wenn man sich auf optisch einachsige Moleküle beschränkt. In diesem Falle ist

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3$$

$$\varepsilon_{\varphi, \psi} = \varepsilon_1 \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \varphi$$

und

$$N_I = \frac{N_0}{2\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=\pi} e^{-I(\varepsilon_1 \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \varphi)} \cdot \sin \varphi d\varphi d\psi. \quad (8)$$

Integration über ψ und eine einfache Umformung liefert

$$N_I = \frac{N_0}{2} e^{-I\varepsilon_2} \int_0^\pi e^{-I(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cos^2 \varphi} \cdot \sin \varphi d\varphi. \quad (9)$$

Dieses Integral läßt sich auf das GAUSSsche Fehlerintegral

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

zurückführen. Man erhält schließlich die Ausbleichbeziehung

$$N_I = \frac{N_0 e^{-I\varepsilon_2}}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{I(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}} \cdot \Phi(\sqrt{I(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}). \quad (10)$$

Im folgenden werden die Abkürzungen verwendet

$$I(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = i$$

und

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{i}} \Phi(\sqrt{i}) = F(i). \quad (11)$$

Wenn $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, also i negativ ist, muß man $F(i)$ mit Hilfe des ebenfalls tabellierten Integrals¹⁾ $\int_0^x e^{t^2} dt$ darstellen. Es ist dann

$$F(i) = \frac{1}{\sqrt{-i}} \int_0^{\sqrt{i}} e^{t^2} dt. \quad (11a)$$

7. Die Abhängigkeit des Photodichroismus von der Belichtung.

Zur Darstellung des Photodichroismus gelangt man, wenn man die beiden Extinktionen E_1 und E_2 als Funktion der Belichtung berechnet. E_1 erhält man, wenn man in Gleichung (3) $n_{\varphi, \psi}$ entsprechend Gleichung (7) von der Belichtung abhängig macht. Falls die Messung des Photodichroismus mit Licht anderer Farbe statt-

¹⁾ E. JAHNKE und F. EMDE, Funktionentafeln. 2. Aufl. Leipzig und Berlin 1933. S. 106.

finden soll als die Ausbleichung, muß man ε_1^0 , ε_2^0 die Absorptionskoeffizienten des Erregungslichtes und ε_1^{λ} , ε_2^{λ} die Absorptionskoeffizienten des Beobachtungslichtes unterscheiden. Man erhält so die Gleichung

$$E_1 = \frac{N_0}{2} \int_0^{\pi} e^{-I(\varepsilon_1^0 \cos^2 \varphi + \varepsilon_2^0 \sin^2 \varphi)} \cdot (\varepsilon_1^{(\lambda)} \cos^2 \varphi + \varepsilon_2^{(\lambda)} \sin^2 \varphi) \sin \varphi \, d\varphi. \quad (12)$$

und daraus durch eine einfache Umformung

$$E_1 = \frac{N_0}{2} e^{-I\varepsilon_2^0} \cdot \left\{ \varepsilon_2^{(\lambda)} \int_0^{\pi} e^{-i \cos^2 \varphi} \sin \varphi \, d\varphi + (\varepsilon_1^{(\lambda)} - \varepsilon_2^{(\lambda)}) \int_0^{\pi} e^{-i \cos^2 \varphi} \cos^2 \varphi \sin \varphi \, d\varphi \right\}.$$

Das erste dieser Integrale ist wieder $F(i)$, das zweite $-dF(i)/di$. Für E_1 in Abhängigkeit von der Belichtung erhält man also die Gleichung

$$E_1 = N_0 e^{-I\varepsilon_2^0} \cdot \left\{ \varepsilon_2^{(\lambda)} F(i) - (\varepsilon_1^{(\lambda)} - \varepsilon_2^{(\lambda)}) F(i) \right\}. \quad (13)$$

Aus Gleichung (11) erhält man die Beziehung

$$-F'(i) = -\frac{dF(i)}{di} = \frac{1}{2i} \cdot \left\{ F(i) - e^{-i} \right\}, \quad (14)$$

die auch für negatives i gilt.

Zur Berechnung von E_2 , der Extinktion für Licht, das senkrecht zum Erregungslicht schwingt, benutzt man die mittlere Extinktion E der Schicht, d. h. das arithmetische Mittel aus den Extinktionen für polarisiertes Licht in drei aufeinander senkrechten Schwingungsrichtungen. Da die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors des Erregungslichtes eine Symmetrieachse der Anisotropie der Schicht bildet, ist die Schicht als einachsigt zu behandeln und die Beziehung anzusetzen

$$\frac{E_1 + 2E_2}{3} = E.$$

Daraus erhält man den Dichroismus gleich

$$E_1 - E_2 = \frac{3}{2} (E_1 - E). \quad (15)$$

E ist definitionsgemäß gleich $N\bar{\varepsilon}$, für die belichtete Schicht, also

$$E = N_I \frac{\varepsilon_1^{(\lambda)} + 2\varepsilon_2^{(\lambda)}}{3}.$$

Setzt man hier für N_I seinen Wert aus Gleichung (10) ein, so erhält man aus Gleichung (15) unter Benutzung von Gleichung (13) die Formel

$$E_1 - E_2 = -\frac{\varepsilon_1^{(\lambda)} - \varepsilon_2^{(\lambda)}}{2} \cdot N_0 e^{-I\varepsilon_2^0} \left\{ F(I[\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0]) + 3F'(I[\varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0]) \right\}. \quad (16)$$

Der Klammerausdruck wird im folgenden als $D(i)$ bezeichnet. $D(i)$ läßt sich in folgende Reihe entwickeln¹⁾

$$D(i) = 4 \left\{ \frac{i}{3 \cdot 5} - \frac{i^2}{5 \cdot 7} + \frac{i^3}{2! \cdot 7 \cdot 9} - \frac{i^4}{3! \cdot 9 \cdot 11} + \dots \right\}. \quad (17)$$

8. Diskussion des Funktionsverlaufes.

Die Diskussion der Funktion Gleichung (16), die den Dichroismus als Funktion der Belichtung darstellt, soll auf den hauptsächlich wichtigen Fall beschränkt werden, daß die Messung mit der Erregungsfarbe vorgenommen wird. Zunächst werden in Gleichung (16) einige Substitutionen durchgeführt. Es wird

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \bar{\varepsilon} \vartheta$$

gesetzt, und dadurch ergibt sich

$$\varepsilon_2 = \bar{\varepsilon} (1 - \vartheta/3).$$

Gleichung (16) nimmt so die Form an

$$E_1 - E_2 = -\frac{1}{2} \bar{\varepsilon} \vartheta N_0 e^{-I \bar{\varepsilon} (1 - \vartheta/3)} \cdot D(I \bar{\varepsilon} \vartheta);$$

jetzt werden beide Seiten der Gleichung durch $E_0 = N_0 \cdot \bar{\varepsilon}$, die Extinktion der unbelichteten Schicht dividiert und für die neu auftretende Größe $(E_1 - E_2)/E_0$ die Bezeichnung φ eingeführt. So erhält man schließlich für den Photodichroismus die Gleichung

$$\frac{E_1 - E_2}{E_0} = \varphi = -\frac{\vartheta}{2} e^{-I \bar{\varepsilon} (1 - \vartheta/3)} \cdot D(I \bar{\varepsilon} \vartheta). \quad (18)$$

¹⁾ Hier möge eine Zusammenstellung der Reihen und wichtiger Beziehungen für alle im Text und in Zwischenrechnungen verwendeten Funktionen Platz finden:

$$F(i) = 1 - \frac{i}{3} + \frac{i^2}{2! \cdot 5} - \frac{i^3}{3! \cdot 7} + \frac{i^4}{4! \cdot 9} + \dots$$

$$\text{für } i > 0: F(i) = \frac{1}{\sqrt{i}} \int_0^{\sqrt{i}} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{i}} \phi(\sqrt{i}); \quad \text{für } i < 0: F(i) = \frac{1}{\sqrt{-i}} \int_0^{\sqrt{-i}} e^{-t^2} dt$$

$$-F'(i) = -\frac{dF(i)}{di} = \frac{1}{2i} \cdot \{F(i) - e^{-i}\} = \frac{1}{3} - \frac{i}{5} + \frac{i^2}{2! \cdot 7} - \frac{i^3}{3! \cdot 9} + \dots$$

$$D(i) = \left\{ F(i) + 3 \frac{dF(i)}{di} \right\} = 4 \left\{ \frac{i}{3 \cdot 5} - \frac{i^2}{5 \cdot 7} + \frac{i^3}{2! \cdot 7 \cdot 9} - \frac{i^4}{3! \cdot 9 \cdot 11} + \dots \right\}$$

$$F''(i) = \frac{d^2 F(i)}{di^2} = -\frac{1}{2i} \left\{ e^{-i} + 3 \frac{dF(i)}{di} \right\} = \frac{1}{5} - \frac{i}{7} + \frac{i^2}{2! \cdot 9} - \frac{i^3}{3! \cdot 11} + \dots$$

Fig. 2 zeigt die entsprechenden Kurven¹⁾ für $\vartheta = 3$ ($\varepsilon_2 = 0$), $\vartheta = -3$ 2 ($\varepsilon_1 = 0$) und $\vartheta = 1$ ($\varepsilon_2 = 2,5 \varepsilon_1$). In der Nähe des Nullpunktes nähert sich die Kurve asymptotisch einer Geraden, deren Gleichung

$$\varphi = -\frac{2}{15} \vartheta^2 I \bar{\varepsilon}$$

man durch Reihenentwicklung und Vernachlässigung der Glieder zweiter und höherer Ordnung erhalten kann. Aus der Reihe (17) für $D(i)$ ergibt sich auch, daß der Photodichroismus in der Erregungsfarbe immer negativ sein muß. Bei positivem molekularen Dichrois-

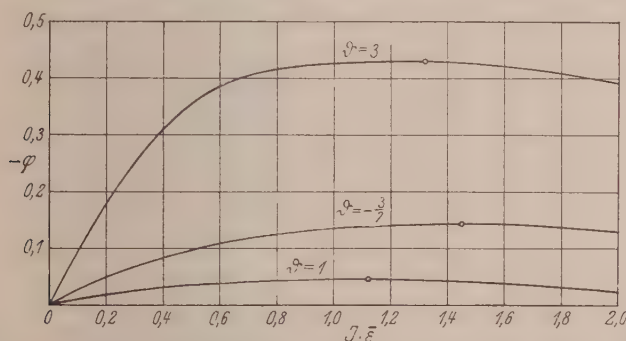


Fig. 2. Der Photodichroismus in Abhängigkeit von der Belichtung.

mus ($\vartheta > 0$) ist nämlich $D(i)$ für jeden Wert von $I \bar{\varepsilon}$ positiv und für $\vartheta < 0$ ständig negativ, so daß $-\vartheta D(I \bar{\varepsilon} \vartheta)$ für jeden Wert von I und ϑ negativ ist.

Die Lage des Maximums erhält man, indem man q nach I differenziert und den Differentialquotienten Null setzt. Nach einigen Vereinfachungen ergibt sich die Bedingung

$$\frac{D'(\bar{\varepsilon} I_{\max.})}{D(\bar{\varepsilon} I_{\max.})} = 1 - \vartheta/3. \quad (19)$$

Durch diese Gleichung ist $I_{\max.}$, die Belichtung im Punkt des maximalen Dichroismus, in Abhängigkeit von ϑ gegeben. In Fig. 3 ist diese Funktion graphisch dargestellt²⁾. Es zeigt sich, daß das Dichroismusmaximum nur im Bereich zwischen $\bar{\varepsilon} I_{\max.} = 1$ und $\bar{\varepsilon} I_{\max.} = 1,5$ liegen kann, und zwar für $\vartheta > 0$ unterhalb, für $\vartheta < 0$ oberhalb von 4/3.

¹⁾ Wegen der geringen Krümmung der Kurven in der Umgebung des Maximums ist $q_{\max.}$ im Diagramm durch einen Kreis gekennzeichnet. ²⁾ $I_{\max.}$ explizit als Funktion von ϑ anzuschreiben ist nicht möglich, da keine Umkehrfunktion für $D(i)$ bekannt ist.

Auch die Größe von $\varphi_{\max.}$ ist nur von ϑ abhängig. Da das Maximum so flach ist, kann man ohne merklichen Fehler an Stelle von $\bar{\varepsilon} I_{\max.}$ einfach Eins setzen und erhält so die Beziehung

$$\varphi_{\max.} = -\frac{1}{2e} \vartheta e^{\vartheta/3} D(\vartheta). \quad (20)$$

In Fig. 4 ist $\varphi_{\max.}$ in Abhängigkeit von ϑ dargestellt.

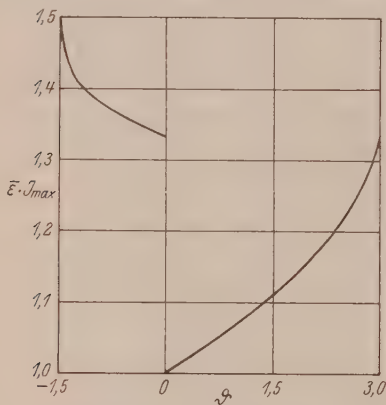


Fig. 3. Die Lage des Dichroismmaximums in Abhängigkeit vom molekularen Dichroismus.

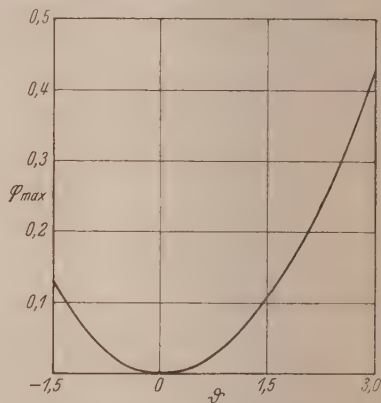


Fig. 4. Die Höhe des Dichroismmaximums in Abhängigkeit vom molekularen Dichroismus.

9. Die Bestimmung der Quantenausbeute mit Hilfe der Photodichroismuskurve.

Die obigen Formeln wurden alle auf Grund der Voraussetzung abgeleitet, daß die Quantenausbeute $\gamma = 1$ ist. Wenn die Quantenausbeute kleiner ist als Eins (aber von der Belichtung unabhängig), ändern sich die Gleichungen nur insoweit, als an Stelle von I $I\gamma$ gesetzt werden muß. Dadurch ändert sich z. B. in Fig. 2 nur der Maßstab der Abszissenachse. In einer experimentell bestimmten Photodichroismuskurve kann man nun den Maßstab und dadurch γ sehr einfach mit Hilfe des Maximums bestimmen. Schon die Bedingung, daß $\gamma \bar{\varepsilon} I_{\max.}$ im Bereich von 1 bis 1.5 liegen muß, liefert eine angenäherte Bestimmungsmethode für γ . Bessere Werte dürfte man erhalten, wenn man mit Hilfe von Gleichung (20) bzw. Fig. 4 aus der Höhe des Maximums ϑ bestimmt und dann γ aus dem Richtungskoeffizienten in der Nähe des Koordinatenursprungs nach der Gleichung berechnet

$$\varphi = -\frac{2}{15} \vartheta^2 I \bar{\varepsilon} \gamma. \quad (21)$$

Wenn $\varphi_{\max.}$ kleiner ist als 0.13, hat die Gleichung (20) allerdings zwei Lösungen; für jeden Wert von $\varphi_{\max.}$ erhält man ein positives und ein negatives ϑ , deren absolute Werte etwas verschieden sind. Die Abweichungen zweier korrespondierender ϑ -Werte sind aber jedenfalls kleiner als die Versuchsfehler. Wenn das Maximum der Photodichroismuskurve nicht so flach wäre, könnte man zwar das Vorzeichen von ϑ daraus bestimmen, ob $\gamma \bar{\epsilon} I_{\max.}$ größer oder kleiner ist als 4/3, praktisch dürfte das aber nicht möglich sein.

Zum Schlusse mögen die eingeführten Voraussetzungen und Vernachlässigungen nochmals im Zusammenhange erörtert werden. Die Ableitungen sind nur für einachsige Moleküle vollständig durchgeführt worden, im allgemeinen dürften die Formeln aber trotzdem auch eine gute Annäherung für dreiachsige Moleküle¹⁾ darstellen. In besonderen Fällen, wo diese Annäherung nicht ausreicht, müßte man die hier auch für dreiachsige Moleküle aufgestellten Ansätze mit Hilfe einer Reihenentwicklung oder eines anderen Annäherungsverfahrens weiter führen.

Außerdem gilt die vollständige Gleichung (18) nur, wenn die Extinktion der betreffenden Schicht für die Erregungsfarbe 0.2 nicht wesentlich überschreitet. Bei stärkerer Absorption muß man sich die Schicht in parallele Lamellen unterteilt denken, die um so langsamer ausbleichen, je weiter sie von der Oberfläche entfernt sind. Die mathematische Behandlung der Ausbleichung und des Photodichroismus stark absorbierender Farbschichten soll daher einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Vorläufig kann man nur voraussagen, daß das Maximum der Photodichroismuskurve mit steigender Extinktion immer flacher werden muß, weil sich die Kurven der einzelnen Lamellen überlagern. Zu einer Bestimmung des molekularen Dichroismus muß man daher die Konzentration der Schicht so niedrig halten, daß die Extinktion für das betrachtete Spektralgebiet nicht zu viel über 0.2 beträgt.

Die lineare Annäherungsformel für schwache Belichtungen, Gleichung (21), gilt dagegen auch bei beliebig großer Extinktion und man kann mit ihrer Hilfe die Quantenausbeute bestimmen, wenn man den molekularen Dichroismus kennt. Dafür werden in erster Linie Farb-

¹⁾ Das wird immer der Fall sein, wenn einer der drei Absorptionskoeffizienten sich von den anderen beiden viel stärker unterscheidet, als diese voneinander. Den Extremwert kann man dann als ϵ_1 ansehen und das Mittel aus den anderen beiden Werten als ϵ_2 .

stoffe in Betracht kommen, bei denen die Absorption in einer Achsenrichtung Null ist, was man nach Polierversuchen oder dem Dichroismus der Kristalle manchmal mit Sicherheit feststellen kann. In anderen Fällen dagegen ist die Berechnung des molekularen Dichroismus aus dem Dichroismus des Kristalles nur möglich, wenn die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter bekannt ist. Es kommt noch hinzu, daß der molekulare Dichroismus auch vom Medium beeinflußt wird, in welchem sich das Molekül befindet.

Herrn Prof. Dr. HANS ZOCHER, dem Vorstand des Instituts für physikalische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aus.

Prag, Dezember 1937.

Über Verbrennungswärmen und innermolekulare Ordnungszustände.

Von

H. Dunken und K. L. Wolf.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 12. 37.)

Es werden aus Messungen der Verbrennungswärmen und Sublimationswärmen der isomeren Weinsäuren, Weinsäureester und verätherten Weinsäureester die Energieinhalte der freien (Gas-) Moleküle berechnet und von daher Rückschlüsse auf den innermolekularen Ordnungszustand in Molekülen dieser Art gezogen. Insbesondere wird auf die Frage der Rotationsisomerie und der Polymorphie eingegangen.

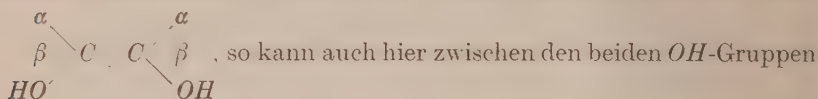
I.

Alkohole und Fettsäuren neigen zur Bildung wohldefinierter Übermoleküle (Assoziation)¹⁾; die Ursachen für das Auftreten solcher Übermoleküle haben wir darin zu suchen, daß zwischen den Hydroxylgruppen bzw. den Carboxylgruppen als an der „Moleküloberfläche“ liegenden Stellen elektrischer Unsymmetrie starke Restvalenzkräfte wirksam sind. Dementsprechend verschwindet die Fähigkeit zur Bildung von wohldefinierten Übermolekülen bei Alkoholen und Fettsäuren im allgemeinen fast vollständig, wenn die Stellen, von denen diese — mit einer hohen Potenz des Abstandes der polaren Gruppen abfallenden — Restvalenzen ausgehen, durch Verätherung oder Veresterung mehr in das Molekülinnere verlegt werden: Ester und Äther sind — anders als Alkohole und Fettsäuren — nicht mehr zur Bildung wohldefinierter Mehrfachmoleküle befähigt.

Die gleichen Restvalenzkräfte, die, wenn sie zwischen polaren Gruppen zweier benachbarter Alkohol- oder Fettsäurenmoleküle wirksam sind, zur zwischenmolekularen Assoziation führen, können dann, wenn ein Molekül mehrere an verschiedenen (durch Einfachbindungen miteinander verknüpften) C-Atomen befindliche Hydroxyl- oder Carboxylgruppen enthält, Anlaß geben zur Bildung ganz bestimmter

¹⁾ Siehe hierzu K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237 und G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Stuttgart 1937.

innermolekularer Ordnungszustände (innermolekularer Assoziation). Betrachten wir etwa einen zweiwertigen Alkohol der Form



unpolare oder polare Assoziation¹⁾ auftreten, die lediglich durch die Festlegung der C—C-Achse als „Achse freier Drehbarkeit“ gegenüber der zwischenmolekularen Assoziation eingeschränkt und (wenigstens teilweise) begünstigt ist. Innermolekulare Assoziation dieser Art bedeutet Aufhebung der freien Drehbarkeit, die ohnedies um die C—C-Achse bestehen sollte, derart, daß diejenige Anordnung der beiden Molekülhälften zueinander bevorzugt auftritt, der die kleinste potentielle Energie entspricht. Tragen beide Molekülgruppen — wie etwa bei der Weinsäure — mehrere starke Restvalenzkräfte betätigende Gruppen, so wird das Molekül bei einer Verdrehung um 360° mehrere Potentialminima durchlaufen; ein Stoff, der aus Molekülen dieser Art besteht, sollte also, wenn nur die Potentialunterschiede groß genug sind²⁾, aus einem Gemisch von mehreren Rotationsisomeren³⁾ bestehen, unter welchen wieder dasjenige, das der tiefsten Mulde entspricht, am häufigsten verwirklicht sein sollte.

Das Bestehen von Restvalenzkräften innerhalb des einzelnen Moleküls gibt somit Veranlassung zu einer gestuften Folge von innermolekularen Ordnungszuständen, die weitgehend der Folge von Ordnungszuständen entsprechen, die wir bei Flüssigkeiten dann beobachten, wenn zwischen verschiedenen Molekülen Restvalenzkräfte der gleichen Art zur Wirkung kommen. Verätherung bzw. Veresterung von OH- bzw. COOH-Gruppen sollte dabei hinsichtlich der innermolekularen Assoziation ähnliche Folgen haben wie bei den flüssigen Alkoholen und Fettsäuren hinsichtlich der zwischenmolekularen Assoziation. Die gegenseitigen Entsprechungen der verschiedenen Arten und Grade inner- und zwischenmolekularer Ordnungszustände zeigt am einfachsten das folgende Schema:

1) Über die Begriffe der polaren und unpolaren Assoziation siehe K. L. WOLF und H. G. TRIESCHMANN, Z. ges. Naturwiss. 2 (1936) 1 oder „Praktische Einführung in die physikalische Chemie“, Teil 1. Braunschweig 1937. 2) Siehe etwa L. MEYER, Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 27. 3) Näheres über Rotationsisomere siehe in dem Artikel von K. L. WOLF und O. FRÜHS in Band 6, I des Hand- und Jahrbuches der chemischen Physik (Leipzig 1935) sowie bei K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit., S. 286.

Stärke der Kräfte	Wirkung der Kräfte	
	in den Molekülen	zwischen den Molekülen
Verschwindend	Freie Drehbarkeit	Molekulare Mischung ¹⁾
Schwach	Eingeschränkte Drehbarkeit	Molekulare Lösung
Stark	Behinderte Drehbarkeit	Solvatation
	Rotationsisomere	Übermoleküle (Assoz.)
	Innere Komplexe ²⁾	Molekülverbindungen
	Innere Molekülverbindungen ³⁾	Molekülgitter in Kristallen

Die Untersuchung der innermolekularen Ordnungszustände gibt so Grundlage zu einem neuen Kapitel der Stereochemie und führt zu Aussagen über die Anordnung der Atome in den Molekülen, die als eine letzte Vervollständigung der Aussagen der klassischen Stereochemie anzusehen sind.

II.

Wie das Bestehen zwischenmolekularer Ordnungszustände durch Kombination von dielektrischen, volumetrischen und calorimetrischen Messungen ermittelt werden konnte¹⁾, so können auch über das Auftreten innermolekularer Ordnungszustände durch Messungen dieser Art Aussagen gewonnen werden. Dabei erweisen sich für Untersuchungen über innermolekulare Ordnungszustände die Weinsäuren und ihre Äther und Ester als besonders geeignet, weil hier von Molekülen, die *OH*- und *COOH*-Gruppen tragen, jeweils zwei Formen gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener räumlicher Anordnung vorliegen (das Molekül der aktiven und der meso-Form).

Messungen der Orientierungspolarisation (Dipolmomente)⁵⁾ an den Weinsäureestern erbrachten bereits das Ergebnis, daß der Zustand vollkommener Unordnung beider Molekülhälften zueinander, d. h. der Zustand unbehinderter freier Drehbarkeit hier sicher nicht besteht. Diese Aussagen bedürfen jedoch, ebenso wie im Falle der Untersuchung zwischenmolekularer Ordnungszustände, der Ergänzung durch energetische Betrachtungen. Unmittelbare Grundlagen für solche geben — abgesehen von dem mehr mittelbaren Weg, der über

¹⁾ Über die Begriffe der Mischung und Lösung siehe WOLF und TRIESCHMANN, loc. cit. und WOLF, FRAHM und HARMS, loc. cit. ²⁾ PFEIFFER, P., Organische Molekülverbindungen. ³⁾ Siehe G. BRIEGLEB und W. LAUPPE, Z. ges. Naturwiss. **3** (1937) 142. ⁴⁾ WOLF, FRAHM und HARMS, loc. cit. ⁵⁾ Literatur siehe FUCHS und WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, I. Leipzig 1935, oder K. L. WOLF und W. BODENHEIMER, Leipziger Vorträge 1931.

die Untersuchung der spezifischen Wärmen führt¹⁾ — Messungen des Energieinhaltes der Moleküle der Weinsäuren und ihrer Ester und Äther, über die im folgenden berichtet werden soll.

Als Maß für den Energieinhalt eines Moleküls sehen wir die atomare Bildungswärme an, d. h. die Wärmemenge, die bei der Bildung des Moleküls aus den Atomen frei bzw. bei der Auflösung des Moleküls in die Atome verbraucht wird. Thermochemisch wird diese Bildungswärme ermittelt als Differenz der Verbrennungswärmen der Atome, aus denen das Molekül aufgebaut ist, und der Verbrennungswärme des Moleküls. Vergleicht man indes — wie es im folgenden geschieht — nur Isomere, so genügt als Verhältnismaß die Angabe der Verbrennungswärme des Moleküls allein, wobei der Energieinhalt der Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O im Energiestufenschema gleich Null gesetzt wird. Auf diesen Nullzustand kann dann — wobei die Angaben jeweils für 1 Mol = N_L Moleküle gemacht werden — der Energieinhalt des betreffenden Stoffes in seinen verschiedenen Zuständen bezogen werden. Aus Verbrennungswärme der Gasmoleküle, des festen Stoffes und des flüssigen Stoffes, Schmelz-, Sublimations- und Lösungswärmen (letztere in den verschiedenen Lösungsmitteln) gewinnt man so ein Energiestufenschema²⁾, in dem alle zur Charakterisierung des betreffenden Stoffes wesentlichen Energiegrößen angegeben werden können und das, solange nicht Aktivierungsenergien und photochemische Fragen zu erörtern sind, für den Chemiker in übersichtlicher Form mehr leistet als die Vielzahl der Spektraltermen solcher für die spektroskopische Untersuchung schon recht komplizierter Moleküle.

Von vordringlichem Interesse ist für unsere Frage die Kenntnis des Energieinhaltes der freien (Gas-)Moleküle, dessen Wert als Summe der im Versuch zu bestimmenden Sublimations- und Verbrennungswärmen (Verdampfungswärmen) der festen (flüssigen) Stoffe ermittelt wird. Die Bestimmung der Verbrennungs- und Sublimationswärmen geschah mit den bereits früher beschriebenen, in manchem verbesserten Apparaturen³⁾. Verbrannt wurden *d, d/l*- und meso-

¹⁾ Siehe L. EBERT, Leipziger Vorträge 1931. ²⁾ Siehe K. L. WOLF und H. C. BLANCK, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 133. H. C. BLANCK, Diss. Kiel 1935.

³⁾ Die Apparatur zur Bestimmung der Sublimationswärmen ist beschrieben in der Dissertation von H. G. TRIESCHMANN (Kiel 1935); über neue Aufstellung der Apparatur berichtet die Dissertation von H. WEGHOFFER (Halle 1938). Die Apparatur zur Bestimmung der Verbrennungswärmen ist beschrieben in der Dissertation

Weinsäure, *d,d*/*l*- und meso-Weinsäure-dimethylester und *d,d*/*l*- und meso-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester¹⁾; sublimiert wurden die gleichen Stoffe mit Ausnahme der Weinsäuren, bei denen diese Messungen wegen zu kleiner Dampfdrucke nicht ausgeführt werden konnten. Die Verbrennungswärmen eines Teiles dieser Stoffe sind bereits öfter, zuletzt in unserem Laboratorium gemeinsam mit BLANCK bestimmt worden. Da jedoch – bei oft sehr guter relativer Genauigkeit innerhalb der Meßreihen der einzelnen Autoren – die Messungen verschiedener Autoren untereinander stärkere Abweichungen aufweisen, schien es uns notwendig, daß die Verbrennungswärmen aller neun genannten Stoffe vom gleichen Bearbeiter bestimmt würden; dabei wurde auf Darstellung und Reinigung der Substanzen die größte Sorgfalt verwandt, da zu vermuten ist, daß hier teilweise die Ursache für die mangelnde Übereinstimmung in den Befunden verschiedener Autoren zu suchen ist²⁾.

Die Ergebnisse unserer Messungen bringen die Tabellen 1 und 2. In Tabelle 1 sind die jeweils auf 1 Mol bezogenen Verbrennungswärmen³⁾ W_M der festen Körper (bzw. in einem Fall des flüssigen Stoffes) zusammen mit den Messungen anderer Autoren zusammengestellt; Tabelle 2 bringt die – wieder auf 1 Mol bezogenen – inneren Sublimationswärmen S_i ⁴⁾. Die aus der Summe von Verbrennungswärmen und inneren Sublimationswärmen ermittelten Verbrennungswärmen Q der freien Moleküle sind in der vorletzten Spalte der

von H. C. BLANCK (Kiel 1936); über Änderungen und Verbesserungen gibt die Dissertation von H. DUNKEN (Halle 1938) Auskunft.

¹⁾ Außerdem wurde Bernsteinsäure verbrannt, da hier die Literaturwerte noch immer verhältnismäßig stark voneinander abweichen. Wir fanden in guter Übereinstimmung mit unserer früheren Messung (siehe Dissertation BLANCK) einen Wert von 358·5 kcal/Mol; dieser Wert wurde erhalten aus Messungen an Bernsteinsäure „reinst“, die zweimal aus Aceton umkristallisiert war und einen Schmelzpunkt von 186° zeigte.

²⁾ Über Reinigung und Herstellung der Stoffe gibt die Dissertation von H. DUNKEN Auskunft. Ein Teil der Stoffe mußte nach neuen Verfahren hergestellt werden.

³⁾ Über Ausführung der einzelnen Verbrennung (Zündung u. dgl.) sowie Meßfehler siehe die Dissertation von H. DUNKEN. Teilweise wurde der gleiche Stoff nach verschiedenen Verfahren hergestellt und gereinigt; auch hierüber ist Näheres in der Dissertation von DUNKEN zu finden.

⁴⁾ Die Sublimationswärmen wurden mit der Apparatur in der Aufstellung bestimmt, in der sie von WEGHOFER benutzt wurde. Einzelheiten über Ausführung der Messungen sind aus der Dissertation von WEGHOFER zu ersehen. Von einigen der hier genannten Stoffe hatte bereits früher BLANCK Sublimationswärmen bestimmt; doch kommt diesen früheren Messungen nur orientierender Charakter zu.

Tabelle 1. Verbrennungswärmen W_M der festen Stoffe in kcal/Mol¹⁾.

Substanz	Nach Messungen von					BLANCH- WOLF	DUNKEN- WOLF ²⁾
	BERTHELOT	STOHMANN	OSSIPOW	BERNER I	BERNER II	VERKADE	
<i>d</i> -Weinsäure	281.1	261.7	—	—	—	275.3	280.2
<i>d</i> , <i>l</i> -Weinsäure	—	—	278.7	—	—	273.2	275.7
meso-Weinsäure	—	—	277.6	—	—	276.0	280.2
						276.1	
<i>d</i> -Weinsäure-dimethylester	—	—	619.5	621.5	618.3	—	619.8
<i>d</i> , <i>l</i> -Weinsäure-dimethylester	—	—	618.4	621.0	617.3	—	618.4
meso-Weinsäure-dimethylester	—	—	—	622.9	617.8	—	619.6
<i>d</i> -Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester	—	—	—	—	—	—	—
<i>d</i> , <i>l</i> -Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester	—	—	—	—	—	—	(966.2) ³⁾
meso-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester	—	—	—	—	—	—	965.3
						957.8	954.9

Tabelle 2. Innere Sublimationswärme (S_f) und Energieinhalte ($\Omega = W_M + S_f$) in kcal/Mol.

Substanz	Schmelzpunkte (° C)	Sublimations- wärmen S_f	Energieinhalte Ω der freien Moleküle	Dipolmoment ⁴⁾ $\mu \cdot 10^{18}$ e.s.E.
<i>d</i> -Weinsäure-dimethylester	51	20.5	640.3	2.9 ₃
<i>d</i> , <i>l</i> -Weinsäure-dimethylester	89	22.1	640.5	—
meso-Weinsäure-dimethylester	113	22.9	642.5	2.9 ₃
<i>d</i> -Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester	22	(12.7) ⁵⁾	978.9	3.1 ₃
<i>d</i> , <i>l</i> -Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester	34	13.8	979.1	—
meso-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester	68	17.7	972.6	2.8 ₃

1) Literaturangaben siehe in der Dissertation von BLANCH. 2) Alle Angaben beziehen sich auf die festen Stoffe mit Ausnahme des Dimethylesters der Dimethoxybernsteinsäure, der als Flüssigkeit verbrannt wurde. Angabe über Herstellung, Reinigung und Schmelzpunkte sowie Meßgenauigkeit sind in der Dissertation von DUNKEN zu finden. Bezüglich Schmelzpunkte siehe auch Tabelle 2. 3) Dies ist die Verbrennungswärme des flüssigen Stoffes. 4) Literaturangaben betr. Dipolmomente dieser und verwandter Stoffe siehe O. FUCHS und K. L. WOLF. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6, I. 5) Vgl. S. 440/41 Labzette 1025

Tabelle 2 gegeben, wobei hier ausschließlich unsere eigenen Messungen zugrunde gelegt sind. Schließlich sind in Fig. 1 für die drei Weinsäure-dimethylester die Energiestufenschemata angegeben, in die auch die Lösungswärmen D_{Wl} in Wasser und Äthanol eingetragen sind.

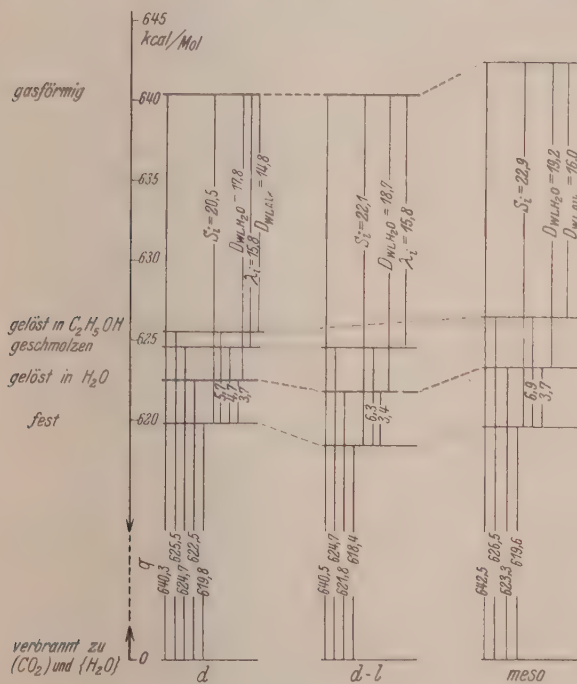


Fig. 1. Energiestufenschema der Weinsäure-dimethylester.

III.

Die in Tabelle 2 angegebenen Energieinhalte der freien (Gas-) Moleküle sind in jeder der beiden Substanzgruppen (innerhalb der Meßfehler) für die aktive Form und das nichtdrehende Gemisch gleich. Dieser Befund — der zu erwarten war — kann als Kriterium für die Reinheit der verwandten Stoffe und für die Zuverlässigkeit der Messungen genommen werden. Dagegen weicht der Energieinhalt der meso-Form in beiden Fällen von demjenigen der aktiven Form ab, wobei im Falle des Esters der meso-Form ein größerer, im Falle des verätherten Esters der meso-Form ein wesentlich kleinerer Energie-

inhalt zukommt. Die Dipolmomente zeigen in beiden Fällen Unterschiede, welche in der nämlichen Richtung liegen¹⁾.

Der Befund an den nach dem einleitend Gesagten nicht zur inneren Assoziation neigenden verätherten Estern wurde bereits früher auf Grund unserer Momentmessungen dahingehend verstanden, daß der zwischen den gleichartigen polaren Gruppen (innerhalb des einzelnen Moleküls) bestehenden elektrostatischen Abstoßung, die offenbar von der Wirkung der Dispersionskräfte nicht verwischt wird, bei der meso-Verbindung, in deren Molekülen — anders als bei der aktiven Verbindung — alle drei Substituentenpaare gleichzeitig in trans-Stellung zueinander gehen können, stärker nachgegeben werden kann als bei der aktiven Verbindung. Das der trans-Stellung aller gleichartigen Substituenten entsprechende Potentialminimum sollte somit bei den Molekülen der meso-Verbindung stärker ausgebildet sein als bei denen der aktiven Verbindung. Das bedeutet aber, daß der Energieinhalt der Moleküle der meso-Verbindung kleiner sein sollte als derjenige der Moleküle der aktiven Verbindung. Unsere Messung bestätigt diesen Schluß (siehe Tabelle 2).

Die Weinsäureester unterscheiden sich von den verätherten Estern wesentlich dadurch, daß hier das Molekül zwei freie OH-Gruppen trägt. Diese können, wenn sie in cis-Stellung zueinander zu stehen kommen, sich in antiparalleler Stellung (unpolarer Assoziation) unter verhältnismäßig großer Wärmeabgabe²⁾ intramolekular absättigen. Das hat zur Folge, daß sowohl bei der aktiven wie bei der meso-Verbindung das der cis-Stellung der OH-Gruppen entsprechende Rotationsisomere bevorzugt wird. Dann kommen aber bei der meso-Verbindung die beiden anderen Substituenten in cis-Stellung, bei der aktiven Verbindung dagegen in annähernde trans-Stellung zu ihresgleichen. Das bedeutet, daß hier die meso-Form das größere Dipolmoment und den größeren Energieinhalt haben sollte. Eben das aber ist unser experimenteller Befund. Von den so (infolge der großen, zwischen den OH-Gruppen bestehenden Restvalenzkräften verur-

¹⁾ Die gleichen Unterschiede bestehen auch bei den Diäthylestern. Es sind hier die folgenden Dipolmomente gemessen (siehe Anm. 4 auf S. 446):

d-Weinsäure-diäthylester 3'1₀ *d*-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester 3'7₃,
m-Weinsäure-diäthylester 3'6₈ *m*-Dimethoxybernsteinsäure-dimethylester 3'3₈.

²⁾ Dem Vorgang der Bildung von $N_L/2$ unpolaren OH-Paaren aus N_L OH-Gruppen entspricht eine Wärmetönung von etwa 8 kcal (siehe WOLF, FRAHM und HARMS, loc. cit.).

sachten) durch innermolekulare Assoziation bevorzugten Molekülformen hat das der meso-Verbindung eine viel gedrungener Gestalt als das mehr lang gestreckte Molekül der aktiven Verbindung (siehe die Fig. 2 und 3, welche durch Projektion aller Atome des Moleküls auf die durch die beiden asymmetrischen C^* -Atome und die Hydroxylgruppen bestimmte Ebene gewonnen sind¹⁾). In beiden Molekülen ist die freie Drehbarkeit um die C^*--C^* -Achse aufgehoben; im Molekül des aktiven Esters besteht indes nach Fig. 1 immer noch die Möglichkeit zur Rotation der (in sich starren) $COOCH_3$ -Gruppen um die Achse ihrer Bindung an das zugehörige C^* -Atom; bei der meso-Verbindung ist dagegen auch dieser Freiheitsgrad innermolekularer Rotation eingeschränkt, da eine volle Rotation der Carboxylgruppe

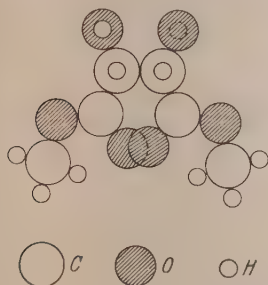


Fig. 2. meso-Weinsäure-dimethylester.



Fig. 3. d-Weinsäure-dimethylester.

infolge gewöhnlicher sterischer Hinderung (siehe Fig. 2) nicht mehr möglich ist. Liegt bei den Weinsäureestern infolge der starken innermolekularen Assoziation der OH -Gruppen praktisch nur noch je eines der durch Verdrehung der Molekülhälften um die C^*--C^* -Achse herzustellenden Rotationsisomeren vor, so besteht also bei der aktiven Verbindung infolge der hier möglichen Drehbarkeit der Carboxylgruppen doch noch die Möglichkeit, daß ein Gleichgewicht von Rotationsisomeren besteht, die sich nur durch die Stellung der Carboxylgruppen voneinander unterscheiden, während eine Isomerie der gleichen Art — wir wollen sie Rotationsisomerie zweiter Art nennen — bei der meso-Verbindung nicht mehr zu erwarten ist. Da nun WEYGAND²⁾ die Vermutung ausgesprochen hat, daß das Auftreten polymorpher Modifikationen auf das Bestehen von Rotations-

¹⁾ Noch deutlicher wird das am Modell.

²⁾ C. WEYGAND, Z. ges. Natur-

isomeren zurückgeführt werden könne, erscheint es uns beachtenswert, daß beim *d*-Weinsäure-dimethylester, bei dem Rotationsisomere zweiter Art möglich sind, im festen Zustand drei polymorphe Modifikationen bekannt sind, während bei der meso-Verbindung, bei welcher nach unserem Befund Rotationsisomerie überhaupt nicht mehr möglich sein soll, auch eine entsprechende Polymorphie nicht besteht. WEYGANDS¹⁾ Annahme, Polymorphie sei ganz allgemein durch verschiedene Assoziationsstärke und Assoziationsform („Assoziationsgrad und Assoziationsstypus“) zu erklären, wäre also unter Beachtung des obigen Ergebnisses ganz allgemein dahingehend zu formulieren, daß Polymorphie zurückzuführen sei auf Stärke und Form inner- und zwischenmolekularer Assoziation. Wie aus dieser Folgerung sich Erscheinungen der Polymorphie und des Kristallwachstums im einzelnen verstehen lassen, wird näher ausgeführt in der Dissertation von H. DUNKEN²⁾. Wir halten es indes für nötig, hier noch mit aller Deutlichkeit auf folgendes hinzuweisen: Seit langem wird — mit verhältnismäßig geringem Erfolg — nach einem Zusammenhang zwischen dem chemischen Bau der Moleküle und dem Bau der Kristalle gesucht. Sollen Fragen dieser Art mit Aussicht auf Erfolg angegriffen werden, so muß man jedoch nicht nur reine Packungseffekte, sondern ebenso sehr alle Möglichkeiten zwischen- und innermolekularer Ordnungszustände erfragen.

¹⁾ C. WEYGAND, Z. ges. Naturwiss. **3** (1937) 404. ²⁾ Einige Anwendungen im Gebiet der präparativen Chemie sind ebendort gegeben.

Zur Bestimmung der Reichweite der zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen wirksamen Kräfte auf Grund von Kristallwachstumsformen.

Von

I. N. Stranski.

(Nach Versuchen von E. K. PAPED.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 12. 37.)

Es wird eine Methode angegeben, mit deren Hilfe es möglich ist, die Einwirkungen zwischen den verschieden weit entfernten Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen auf Grund von Formen solcher Kristalle, die bei bekannten Übersättigungen gewachsen sind, abzuschätzen. Auf Grund von mit *Cd*-Kristallen ausgeführten Messungen und unter der Annahme, daß sich diese Kristalle wie homöopolare verhalten, ergibt sich auf diese Weise der Anteil der allernächsten Gitternachbarn an der Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Halbkristalllage größer als 96%.

Einleitung und Problemstellung.

1. Geht man von einem Kraftgesetz aus, wonach die Einwirkung der Gitterbausteine aufeinander streng mathematisch erst in unendlicher Entfernung gleich Null wird, dann muß die Gleichgewichtsform eines unendlich großen homöopolaren Kristalls von unendlich vielen Flächen begrenzt sein, ganz unabhängig davon, wie stark die zwischen den Bausteinen wirkenden Kräfte mit der Entfernung abfallen. Letzteres wirkt sich nur auf die relative Ausdehnung der Flächen aus. Ist der Kristall endlich, wenn auch noch sehr groß, so fallen unendlich viele dieser Begrenzungsflächen weg, und es verbleibt nur eine endliche Anzahl von Flächen an der jeweiligen Gleichgewichtsform zurück. Diese Gleichgewichtsform vereinfacht sich sukzessive weiter mit deren Größenabnahme¹⁾.

Prinzipiell ließe sich die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von den verschieden weit entfernten Nachbarn ermitteln, falls die Dampf-

1) I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Ann. Physik **23** (1935) 330. Vgl. auch die älteren Arbeiten: I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 342. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. Kristallogr. **78** (1931) 373. I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW, Z. Kristallogr. **83** (1932) 155. I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW und L. KRASTANOW, Z. Kristallogr. **88** (1934) 325. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100, 114, 312. Physik. Z. **36** (1935) 393.

drucke, bei welchen verschiedene Flächen von der Gleichgewichtsform verschwinden, bekannt wären. Denn es bestehen Beziehungen von der Form:

$$\ln \frac{p_i}{p_\infty} = \frac{\varphi_{1/2} - \varphi_i}{kT},$$

worin p_i den Dampfdruck, bei welchem die i -Ebene gerade verschwindet, $\varphi_{1/2}$ die Abtrennungsarbeit vom halben Kristall und φ_i die Abtrennungsarbeit des an Stelle der verschwundenen Fläche verbliebenen Eckenbausteins bzw. die mittlere Abtrennungsarbeit für die Reihe der an Stelle der verschwundenen Fläche verbliebenen Kante bedeutet. Tatsächlich ist aber dieser Weg ungangbar, da die in Betracht kommenden Gleichgewichtsformen submikroskopisch klein sind und erst recht die verschwindenden Flächen, die ja bis zu einzelnen Bausteinen zusammenschrumpfen.

Folgender Weg führt jedoch zum Ziel. Es sei der einfache Fall gegeben, daß der Kristall nur von seinem eigenen Dampf umgeben ist und auf Kosten desselben wächst. Die Endform eines derartig wachsenden Kristalls kann nur solche Flächen aufweisen, die an der zugehörigen Gleichgewichtsform vorhanden sind. (Die zugehörige Gleichgewichtsform ist durch den Druck der Dampfphase definiert.) An der Wachstumsform erscheinen die Flächen natürlich in ganz anderer, im allgemeinen wesentlich größerer Ausdehnung als an der Gleichgewichtsform allein schon deshalb, weil der wachsende Kristall ja größer oder wesentlich größer als die betreffende Gleichgewichtsform ist. Bei der Endform werden jedoch die kleinsten Flächen, auf die es hier gerade ankommt, in gleicher Ausdehnung erscheinen wie an der Gleichgewichtsform. Daher ist die Endform im allgemeinen ebenfalls unbrauchbar für die hier gestellte Aufgabe. Nimmt man aber den wachsenden Kristall derart, daß ursprünglich eine sehr große Anzahl von Flächen vorhanden ist, daß er im Idealfall vollkommen gerundet ist, so wird jede der Gleichgewichtsformflächen seitlich von Gebieten begrenzt sein, die nicht zur Gleichgewichtsform gehören, d. h. von Gebieten, die noch schneller wachsen werden als die am schnellsten wachsenden Gleichgewichtsformflächen¹⁾. Die relative Flä-

¹⁾ Alle Flächen, die zur Gleichgewichtsform gehören, müssen über Bildung zweidimensionaler Keime wachsen, wogegen alle nicht dazu gehörende Flächen ohne eine solche Keimbildungsarbeit wachsen, d. h. praktisch durch direkte Anlagerung einzelner Bausteine (Ann. Physik 23 (1935) 330). Daher werden auch alle zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen langsamer als die nicht dazu

chenausdehnung hängt nämlich in erster Linie davon ab, ob die betreffende Fläche seitlich von Gebieten begrenzt ist, die schneller oder langsamer als diese selbst wachsen. In unserem Fall, wo jede der Gleichgewichtsformflächen, auch die kleinste, seitlich von schneller wachsenden Gebieten umgeben ist, wird eine jede dieser Flächen während des Wachstumsprozesses intermediär eine viel größere Ausdehnung erhalten als an der Gleichgewichtsform und dadurch beobachtbar werden müssen. Ein derartiges Entwicklungsverfahren sollte uns die Möglichkeit liefern, genauer verfolgen zu können, bei welchen Übersättigungen eine Flächenart, die bei kleineren Übersättigungen noch erscheint, nicht mehr beobachtbar wird. Durch Zerlegung der $(q_{i_2} - q_i)$ -Werte in die Anteile, die von den verschiedenen weit entfernten Gitternachbarn herrühren, lassen sich dann diese Anteile selbst näher abschätzen. Damit ist dann auch eine Methode gegeben, die es zum ersten Mal ermöglicht, den Einwirkungen zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen auf experimentellem Wege näherzukommen.

2. Als Versuchsobjekt sollten typische homöopolare Kristalle gewählt werden. Die Kristalle, welche am ehesten zu dieser Klasse gehören, sind aber leider wegen ihren sonstigen Eigenschaften für derartige Messungen zur Zeit unverwendbar. Als Ersatz für die homöopolaren haben wir schon früher die metallischen Kristalle herangezogen. Glücklicherweise ergeben auch die Wachstumsversuche mit metallischen Kristallen aus Dampf — derartige Versuche hat hauptsächlich STRAUMANIS¹⁾ durchgeführt —, daß sie sich ganz wie homoöpolare Kristalle verhalten. Aus den Versuchen von STRAUMANIS mit metallischen Kristallen, die eine (angenäherte) Kugelpackung haben, ergab sich auch, daß nur solche Flächen auftreten, die von der Theorie bei Berücksichtigung von nächsten oder höchstens noch zweitnächsten Gitternachbarn gefordert werden. Aus diesen Versuchen läßt sich jedoch kein sicherer Schluß über die praktische Reichweite der Kräfte zwischen den Gitterbausteinen ziehen, denn die Übersättigung, bei welcher die Kristalle gewachsen sind, ist nicht

gehörenden Flächen wachsen, während die letzteren sich in ihrer Wachstumsgeschwindigkeit nicht merklich untereinander unterscheiden werden.

¹⁾ M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 316; **19** (1932) 63; **26** (1934) 246; **30** (1935) 132. Z. Kristallogr. **89** (1934) 487. P. A. ANDERSON, Physic. Rev. **40** (1932) 596. Vgl. auch die älteren Arbeiten von: M. VOLMER, Z. Physik **5** (1921) 31, und R. GROSS und M. VOLMER, Z. Physik **5** (1921) 188.

bekannt, und man kann auch nicht sicher sein, ob nicht doch noch an den Kanten und Ecken submikroskopische Flächen vorhanden sind, die auf eine Einwirkung weiterer Nachbarn hinweisen. Außerdem sind die meisten Versuche in Gegenwart von Fremdgasen (H_2) ausgeführt, was Komplikationen durch Adsorption dieser Gase an den Kristallflächen (wie es vielleicht beim Zn der Fall ist) nicht ausschließt.

Für die ersten Versuche wurde das Cd gewählt, da es in ein Gitter mit angenäherter (hexagonal) dichtester Kugelpackung kristallisiert und da es bei nicht zu hohen Temperaturen einen verhältnismäßig hohen Sublimationsdruck (beim Schmelzpunkt $321^\circ C$ etwa $1/10$ mm Hg) hat. Die hier mitgeteilten Versuche wurden im Jahre 1936 im Physikalisch-technischen Institut des Urals in Swerdlowsk auf meinem Vorschlag von Herrn E. K. PAPED ausgeführt. Aus äußeren Gründen konnten sie nicht bis zum geplanten Ende durchgeführt werden. Trotzdem möchte ich sie schon in ihrer vorliegenden Form veröffentlichen, da ihnen eine prinzipielle Bedeutung zukommt und da die weiteren Versuche, die in Sofia fortgeführt werden, noch eine beträchtliche Zeit bis zu ihrer Beendigung beanspruchen werden.

Experimenteller Teil.

3. Es mußte eine Methode ausgearbeitet werden, die es erlaubt, das Wachstum eines Einkristalls von passender Form bequem zu beobachten und die Übersättigung des ihn umgebenden Dampfes genau zu regulieren und zu messen. Dazu schien es am bequemsten, den Cd -Einkristall bei einer bestimmten Temperatur (T_1) auf Kosten des Dampfes einer (polykristallinen) Cd -Masse, die bei einer bestimmten höheren Temperatur (T_2) gehalten wird, wachsen zu lassen. Bei kleinen Übersättigungen ist dann der Druck der Dampfphase praktisch gleich dem Sättigungsdruck des Cd bei der Temperatur T_2 . Durch vorangehende Evakuierung der Apparatur lassen sich die Fremdgase entfernen. Da die Dampfdruckkurve bzw. die Sublimationswärme des Cd ziemlich genau bekannt ist, so läßt sich die Übersättigung auf Grund der Temperaturen T_1 und T_2 angeben.

Zu diesem Zweck wurde folgende Apparatur konstruiert. In das Glasröhrchen R_1 (vgl. Fig. 1) wird eine gewisse Menge Cd , das durch mehrfache Vakuumdestillation gereinigt war, hereindestilliert und das Röhrchen abgeschmolzen. Dann führt man es in das größere Glasrohr R_2 hinein, wo es nur durch die Asbestscheidewand S gehalten

wird. Zwei Spiralheizdrähte H sind dicht an die Innenwand von R_2 geführt, ohne dieselbe zu berühren, und erhitzen, einzeln regulierbar, die durch S getrennten zwei Hälften der Apparatur. Um die optische Verzerrung bei der Beobachtung möglichst zu beseitigen, ist an passender Stelle an R_2 noch ein ebenes Glasfenster F angebracht. An R_2 sind außerdem noch zwei Öffnungen P angebracht, die mit Asbestpfropfen versehen sind. Durch letztere gehen drei Thermoelemente T hindurch, wie auch ein Draht D , der als Kühler verwendet wird. Zwei der Thermoelemente an den zwei verschiedenen Enden dienen zur Bestimmung der Temperaturdifferenz. Das dritte Thermoelement, welches unter dem zu beobachtenden Kristall angebracht ist, ist mit dem Thermoregulator verbunden. Zur Beobachtung diente

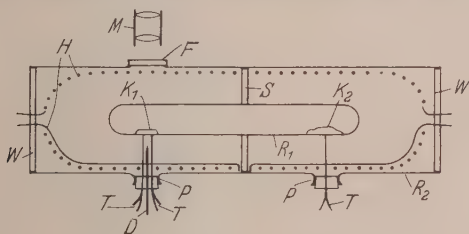


Fig. 1.

ein Mikroskop M , indem gewöhnlich mit einer 16 fachen Vergrößerung gearbeitet wurde. Das Glasrohr R_2 ist an beiden Enden durch die Asbestscheiben W abgeschlossen.

Zur Temperaturregulierung wurde die Methode von STRELKOW¹⁾ benutzt, die passend noch etwas abgeändert wurde; an Stelle des Widerstandsthermometers wurde ein Thermoelement eingesetzt. Die gemessenen Temperaturschwankungen waren so kleiner als 0.1° . Leider kann aber noch ein kleiner, nicht zu messender Temperaturgradient innerhalb des Röhrchens R_1 und senkrecht zu dessen Längsachse vorhanden sein. Diese eventuelle Ungenauigkeit mußte aber vorläufig noch mit in Kauf genommen werden, um die Vorgänge während des ganzen Wachstumsverlaufes vor Augen zu haben. Die kalten Verbindungsstellen der Thermoelemente wurden in kochendem Wasser gehalten. Die absolute Temperaturhöhe wurde mit Hilfe des Schmelzpunktes des Cd in R_1 ermittelt.

¹⁾ P. G. STRELKOW, J. techn. Physik (russ.) 5 (1935) 1502.

4. Die Versuche wurden folgendermaßen geführt. Zunächst wird die ganze *Cd*-Masse in die rechte Hälfte von R_1 hinüberdestilliert, indem die linke Hälfte des Röhrchens während 2 bis 3 Stunden auf 400°C erhitzt und die rechte Hälfte auf nicht mehr als 300° gehalten wird. Nun kühlt man die linke Hälfte von R_1 etwas ab und bringt den Kühldraht *D* in Berührung mit deren Glaswand. Gleichzeitig steigert man die Temperatur der rechten Hälfte von R_1 etwas höher als die der linken Hälfte. So kondensiert *Cd* von neuem in der linken Hälfte von R_1 , und zwar fast ausschließlich an der Stelle über dem Kühldraht. Nachdem sich ein hinreichend großer *Cd*-Tropfen gebildet hat (von etwa 3 mm Durchmesser), wird der Kühler entfernt und die rechte Hälfte von R_1 wieder auf eine etwas tiefere Temperatur als die der linken Hälfte gebracht, so daß das *Cd* sich in einem einzigen Tropfen sammelt und die eventuell noch vorhandenen kleineren Tröpfchen vollständig verdampfen. Der zurückbleibende Tropfen soll einen Durchmesser von etwa 2 mm haben.

Läßt man das geschmolzene *Cd*-Tröpfchen in gewöhnlicher Weise abkühlen, so entstehen sichtbare Kristallkeime an der Tröpfchenoberfläche, die alle mit ihrer Basisfläche nach außen gekehrt sind und sich gegen den Scheitelpunkt des Tröpfchens (Ort kleinster Krümmung) bewegen. Auf diese Weise erhält man zum Schluß einen Polykristall mit lauter nach außen gekehrten Basisflächen. Diese Erscheinung ist leicht und vollkommen ausreichend durch die nur teilweise Benetzbarkeit der Basisfläche durch die *Cd*-Schmelze zu erklären¹⁾.

Berührt man hingegen die Glaswand unter dem *Cd*-Tröpfchen mit dem Kühldraht und kühlt sehr langsam ab, so erhält man meistens einen Einkristall, der so orientiert ist, daß die Basisfläche parallel zur Unterlage (senkrecht zum Temperaturgradienten) verläuft. Die Kriställchen mit einer solchen Orientierung ergaben sich als die geeignetsten für die weiteren Wachstumsversuche, denn sie weisen nur Basisflächen auf, die seitlich von gerundeten spiegelnden Flächen-

¹⁾ Wir haben nämlich deutlich beobachten können, daß die *Cd*-Schmelze die 0001-Fläche des *Cd*-Kristalls nicht vollkommen benetzt, sondern einen ziemlich großen Benetzungswinkel bildet. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von M. VOLMER und O. SCHMIDT (Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 467), in welcher eindeutig experimentell nachgewiesen wird, daß ein *Ga*-Einkristall von den Ecken und Kanten oder von Fehlstellen aus zu schmelzen beginnt, wird auch von neuem darauf hingewiesen, daß die wohlausgebildeten Flächen bei *Ga*- und *Hg*-Kristallen von der eigenen Schmelze nicht vollkommen benetzbar sind.

gebieten umgeben sind. Das seitliche Aussehen eines solchen Einkristalls ist in Fig. 2 schematisch wiedergegeben. Zuerst waren wir der Meinung, daß die aus der Figur ersichtliche Stufenform, gebildet aus Basisflächen und gerundeten Flächengebieten, ebenfalls oder wenigstens zum Teil mit der nicht vollkommenen Benetzbarkeit der Basisflächen zu erklären wäre (daß während des Kristallwachstums, welches von unten nach oben vorschreitet, die Schmelze sich von Zeit zu Zeit ruckweise zusammenziehen muß, wegen Unterschreitung des Benetzungswinkels, und dabei jeweils einen Teil einer Basisfläche, die als wahrscheinlichste Grenzfläche fest—flüssig auftritt, freilegt). Es stellte sich jedoch heraus, daß man bei der Entstehung solcher Kristalle sehr gut beobachten kann, wie die zuletzt verbleibende Schmelze sich nach einer Seite des sichtbaren Feldes zurückzieht, indem sie die besagten Stufen entblößt. Dabei bewegt sich der Flüssigkeitsrand gelegentlich auch quer zu der Berandung der Basisstufen, was diesen Erklärungsversuch hinfällig macht. Die Stufen bilden sich vielmehr direkt an der Grenze Kristall—Schmelze aus.

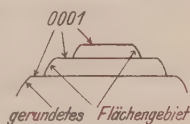


Fig. 2.

5. Nach Beseitigung des Kühldrahtes und nach einer kurzandauernden Verdampfung des vorliegenden Einkristalls K_1 bei einer nur wenig tieferen Temperatur von K_2 (um eine möglichst vollkommene Rundung der gekrümmten Flächengebiete zu gewährleisten), wird nun zum eigentlichen Wachstumsprozeß geschritten. Bei diesem wächst der Kristall K_1 auf Kosten des Dampfes des bei einer höheren Temperatur gehaltenen Kristalls K_2 . Hält man die Übersättigung nicht allzu hoch, so beobachtet man folgendes: Die Basisfläche verbleibt spiegelnd und wächst nicht merkbar. Die gerundeten Flächengebiete, die anfänglich ebenfalls spiegelnd sind, verlieren mit der Zeit ihr spiegelndes Aussehen mit Ausnahme von sechs Streifen, die symmetrisch von der Basisfläche ausgehen. Das Flächengebiet innerhalb dieser Streifen selbst, das zunächst sehr schmal und spiegelnd erscheint, im Gegensatz zum matten Aussehen der Umgebung, nimmt allmählich an Umfang zu und läßt mit der Zeit immer deutlicher eine treppenförmige Streifung erkennen. Diese treppenförmigen Streifungen ähneln sehr den

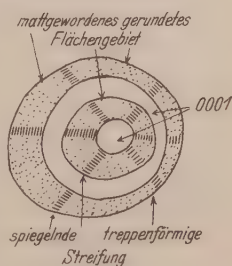


Fig. 3.

Streifungen, welche an einigen der schönen Aufnahmen von STRAUMANIS¹⁾ erkennbar sind. Das gerundete Flächegebiet zwischen diesen Streifungen verliert, wie schon erwähnt, sehr schnell sein spiegelndes Aussehen, wird matt und erscheint schließlich als ein Feld von kleinen Ecken²⁾. Die Anordnung der sechs Streifen um die Basisfläche ist in Fig. 3 als Aufsicht schematisch wiedergegeben.

Die kleinste Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$, bei welcher die Wachstumsversuche ausgeführt wurden, betrug 8° bei $T_1 = 300^\circ \text{C}$. Bei diesen Bedingungen begannen die sechs Streifen erst 1 Stunde nach Anfang der Kondensation deutlich erkennbar zu werden.

Diskussion der Versuchsergebnisse und Schlußfolgerungen.

6. Aus dem alleinigen Erscheinen der sechs beschriebenen Streifungen, die mit der Zone, welche durch die Flächen 0001, 1011 und 1010 (die einzigen Flächen, die von STRAUMANIS festgestellt werden konnten) geht, zusammenfallen, ergibt sich, daß am Wachstumskörper keine Flächen auftreten, die außerhalb dieser Zone liegen. Es erscheinen demnach auch keine Flächen, die auf die Wirkung zweitnächster Nachbarn zurückzuführen wären. Zu letzteren gehört nämlich die Prismenfläche zweiter Stellung 1120, so daß beim Erscheinen derselben noch sechs Streifungen bemerkbar werden müßten, die genau in die Mitte zwischen den beobachteten sechs Streifungen zu liegen kommen würden.

Auf Grund der obigen Versuche kann man die obere Grenze des Anteils der weiter entfernten Bausteine im Gitter am Wert von $\varphi_{1/2}$ bzw. λ (mol. Sublimationswärme) in folgender Weise abschätzen: Wir schreiben den Anteil aller anderen Gitternachbarn, die weiter als die erstnächsten entfernt sind, allein den zweitnächsten Gitternachbarn zu. Damit begehen wir einen unwesentlichen Fehler, da auch aus den obigen Versuchen hervorgeht, daß praktisch nur die erstnächsten Gitternachbarn aufeinander wirken. Es genügt demnach vorläufig vollkommen, wenn man bei der Abschätzung noch die zweitnächsten Nachbarn in Betracht zieht. Die Rechnung selbst ergibt sich dann folgendermaßen:

Bei einer Kristallform, die nur von den Flächen 0001, 1011 und 1010 begrenzt ist, erscheinen nur zwei Arten von Kristallecken.

¹⁾ M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. (B) 13 (1931) 325, Fig. 6. ²⁾ Vgl. z. B.: P. A. ANDERSON, Physic. Rev. 40 (1932) 600, Fig. 2.

nämlich solche, die von der Basisfläche und von zwei Pyramidenflächen, und solche, die von zwei Prismen- und zwei Pyramidenflächen gebildet werden (vgl. Fig. 4). Es tut nichts zur Sache, daß der Kristall, wie er bei diesen Versuchen vorliegt, eine sehr große Anzahl von Treppen aufweist, die als von den erwähnten drei Flächen begrenzt aufzufassen sind. Es gibt eben sehr viele solcher Ecken. Wir bezeichnen mit ψ_1 die Abtrennungsarbeit des Eckenbausteins der ersten Art und mit ψ_2 die Abtrennungsarbeit des Eckenbausteins der zweiten Art. Bei hexagonaler dichtester Kugelpackung und bei Berücksichtigung von nur zwei Nachbararten ergibt sich

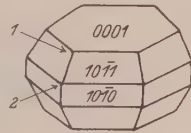


Fig. 4.

$$\psi_1 = \psi_2 = 6\varphi_1 + 2\varphi_2,$$

während

$$\varphi_{1/2} = 6\varphi_1 + 3\varphi_2$$

und daher

$$\varphi_2 = \varphi_{1/2} - \psi_1$$

ist¹⁾. Hierin bedeutet φ_1 die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von einem erstnächsten Gitternachbar (in Entfernung r_0) und φ_2 die Abtrennungsarbeit von einem zweitnächsten Gitternachbar (in Entfernung $r_0\sqrt{2}$). Aus dem Nichtauftreten anderer Flächen außer den schon erwähnten drei Flächen (0001, 1011 und 1010) folgt aber, daß der Eckenbaustein mit der Abtrennungsarbeit ψ_1 oder ψ_2 dem Gitterverband angehört oder, anders ausgedrückt, daß der betreffende Gitterort des öfteren durch einen Baustein besetzt als nichtbesetzt sein wird, d. h.²⁾:

$$\psi_1 = \psi_2 \approx \bar{\varphi}_{p_{T_1\alpha}}$$

bzw.

$$\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{p_{T_1\alpha}} \approx \varphi_{1/2} - \psi_1 = \varphi_{1/2} - \psi_2 = \varphi_2,$$

wo $\varphi_{p_{T_1\alpha}}$ die mittlere Abtrennungsarbeit darstellt, die der vorhandenen übersättigten Dampfphase mit Druck $p_{T_1\alpha}$ entspricht. Andererseits gilt die Beziehung

$$\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{p_{T_1\alpha}} = kT_1 \ln p_{T_1\alpha}/p_{T_1\infty},$$

wo $p_{T_1\infty}$ den Dampfdruck eines hinreichend großen Kristalls bei der Temperatur T_1 bedeutet, woraus sich ergibt:

$$\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{p_{T_1\alpha}} = kT_1 \ln p_{T_1\alpha}/p_{T_1\infty} \approx \varphi_2.$$

Bei sehr kleinen Übersättigungen ist es nun ohne weiteres erlaubt, $p_{T_1\alpha} = p_{T_2\infty}$ zu setzen, woraus schließlich folgt:

$$\varphi_2 \approx kT_1 \ln p_{T_2\infty}/p_{T_1\infty}.$$

¹⁾ I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. Kristallogr. **78** (1931) 382.

²⁾ I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Ann. Physik **23** (1935) 330.

Benutzt man noch die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung, so läßt sich die letzte Beziehung auch folgendermaßen schreiben:

$$N\varphi_2 \lesssim \lambda_T \Delta T / T,$$

wo $\Delta T = T_2 - T_1$, $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$, λ_T die atomare Sublimationswärme des Cd und N die LOSCHMIDTSche Zahl ist.

Berücksichtigt man, daß ein Atom in der Halbkristallage drei Gitternachbarn in Entfernung $r_0\sqrt{2}$ besitzt und daß zwischen $\varphi_{1/2}$ und λ_T (für den Fall, daß der Dampf einatomig ist) die Näherungsbeziehung¹⁾

$$N\varphi_{1/2} = \lambda_T - C_p T + \int_0^T C_f dT + \frac{3}{2} N h \nu = \lambda_T - \frac{5}{2} RT + \frac{6}{2} RT = \lambda_T + \frac{1}{2} RT$$

besteht, so gelangt man zum folgenden Ausdruck $\Delta\varphi_2$ für den Anteil der zweitnächsten und weiterentfernten Gitternachbarn am $\varphi_{1/2}$ -Wert:

$$\Delta\varphi_2 = \frac{3N\varphi_2}{N\varphi_{1/2}} \lesssim \frac{3\lambda_T}{\lambda_T + \frac{1}{2}RT} \cdot \frac{\Delta T}{T}.$$

Nach K. K. KELLEY²⁾ ist $\lambda_{577} = 26317$ cal und nach obigem ist $\Delta T = 8$ und $T = 577$ zu setzen, woraus sich schließlich ergibt $\Delta\varphi_2 \lesssim 0.041$, d. h. weniger als 4.1 %.

Aus diesem Ergebnis kann man ersehen, daß, wenn man die Kräfte zwischen den Atomen im Gitter proportional einer Potenz (n) der reziproken Entfernung setzen will, diese Potenz n größer als 7 sein muß. Bei $n=7$ wird nämlich die Abtrennungsarbeit mit der 6. Potenz der Entfernung abnehmen. Dann erhält man aber für

$$\Delta\varphi_2 > \frac{3/\sqrt{2}^6}{6 + 3/\sqrt{2}^6} = \frac{3}{51}$$

(da ein Atom in der Halbkristallage sechs Nachbarn in Entfernung r_0 und drei Nachbarn in Entfernung $r_0\sqrt{2}$ hat; das Ungleichheitszeichen tritt wegen der Vernachlässigung der weiter entfernten Nachbarn und des Anteils der Abstoßungskräfte auf), d. h. größer als 6 %.

Um die obere Grenze von $\Delta\varphi_2$ weiter herabzusetzen bzw. den Anteil, der allein den zweitnächsten Gitternachbarn zukommt, abzuschätzen, müssen derartige Versuche mit Cd bei noch kleineren Übersättigungen ausgeführt werden. Es wäre aber bedeutungsvoll, die Methode auch auf andere Kristalle auszudehnen.

¹⁾ Nach einem freundlichen Hinweis von Herrn M. VOLMER. ²⁾ K. K. KELLEY, U. S. Department of the interior Bureau of Mines, Bull. 1935, 383. Vgl. auch: LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg.-Bd., 3. Teil, Berlin 1936. S. 2711.

Röntgenographische Untersuchung im System $Cr-CrAs$.

Von

H. Nowotny und O. Årstad.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 37.)

Die mit Fe_2As (D_{4h}^I) und $FeAs$ (D_{2h}^{16} , fast $NiAs$ -Typ) isomorphen Phasen wurden auch im System $Cr-CrAs$ gefunden.

1. Die Proben wurden in gleicher Weise wie bei $Mn-P^1$) hergestellt. Mit $NaCl$ als Eichsubstanz gemachte Pulveraufnahmen ergaben, daß die in Tabelle 1 angeführten Phasen vorkommen. Die Gitterkonstanten derselben zeigen mit Ausnahme des reinen Chroms keine Änderungen in ihrem Existenzbereich. Die Zelle des Metalls im heterogenen Gebiet ist um etwa 2% aufgeweitet. In erster Annäherung läßt sich hier daraus die Löslichkeitsgrenze ohne Zwischenpunkte im homogenen Gebiet zu $\sim 2\%$ abschätzen, indem man — ähnlich wie bei der VEGARDSCHEN Regel — mit den Metallradien für die Koordinationszahl des Lösungsmittels den mittleren, hier vergrößerten Radius bestimmt (mit $r_{1s} = 1.35 \text{ \AA}$). Der relativen Vergrößerung des Cr -Radius entspricht die gelöste Menge As in Cr . Voraussetzung ist die Bildung eines Substitutionsmischkristalles²⁾.

Tabelle 1. Zusammensetzung, Dichte und Gitterkonstanten der Legierungen bei Zimmertemperatur.

Nr.	Atom- proz.	Phase	Gitterkonstante in \AA	Dichte	
				gef.	röntg.
1	0	Cr	$a_0 = 2.878$	(7.10)	7.20
2	20	$Cr + Cr_2As$	$a_0 = 2.883$; $a = 3.613$; $c = 6.333$	7.02	—
3	25	wenig $Cr + Cr_2As$	wie bei 2	—	—
4	33.3	Cr_2As	$a = 3.613$; $c = 6.333$; $c/a = 1.752$	7.04	7.14
5	40	$Cr_2As + CrAs$	$a = 3.613$; $c = 6.333$	6.91	—
		bzw. Cr_3As_2	$a = 3.479$; $b = 6.210$; $c = 5.730$		
6	50	$CrAs$	$a = 3.479$; $b = 6.210$; $c = 5.730$	6.81	6.78

Die Dichten stimmen mit den röntgenographischen gut überein; auffallend ist die hohe Dichte von Cr_2As , die weit über der inter-

¹⁾ O. ÅRSTAD und H. NOWOTNY, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 356. ²⁾ Vgl. etwa V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physik. Chem. (A) 133 (1928) 397.

polierten Dichte liegt und auf eine große Stabilität dieser Phase hinweist¹⁾.

2. Vom System $Cr-As$, das thermisch noch nicht untersucht ist, wurde von DE JONG und WILLEMS²⁾ die Phase $CrAs$ hexagonal mit den Parametern: $a = 4.14$; $c = 5.51$ Å, vermutlich $NiAs$ -Typ angegeben. Diese Werte konnten nicht bestätigt werden. In Tabelle 2 ist die Auswertung des $CrAs$ -Diagramms angegeben. Mit den Parametern von $FeAs$ ³⁾: $u_{Cr} = 0.19$; $v_{Cr} = 0.01$; $u_{As} = 0.58$; $v_{As} = 0.20$ ergibt sich auch hier die beste Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den gefundenen. Die quadratische Form für $Cu-K\alpha$ lautet: $0.0489h^2 + 0.0153k^2 + 0.0184l^2$; woraus sich die in Tabelle 1 (Nr. 6) eingetragenen Gitterkonstanten errechnen.

Tabelle 2. Pulveraufnahme von $CrAs$ mit $Cu-K$ -Strahlung.

Index	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	Intensität	Intensität ber.
(1 1 0)	—	—	—	1.1
(0 0 2)	—	—	—	0.2
(0 2 1)	83.0	80.0	sst	3.3
(1 1 1)		82.75		36.2
(0 1 2)	—	—	—	0.2
(1 0 2)	121.1	122.4	s	7.6
(1 2 1)	129.6	128.9	ms	17.7
(0 2 2)	137.3	135.0	sst	11.3
(1 1 2)		137.8		27.2
(0 3 1)	156.5	156.9	s	5.7
(0 1 3)	188.1	180.6	st	7.6
(1 2 2)		184.0		1.0
(1 3 0)		187.6		12.7
(2 0 0)	193.5	196.0	s	10.1
(1 3 1)	—	—	—	0.3
(0 3 2)	211.8	212.0	s	2.4
(1 1 3)	229.8	226.7	ms	4.9
(0 2 3)		229.6		0.9
(2 1 1)		229.7		0.01
(0 4 0)	—	—	—	0.3
(2 2 0)	—	—	—	0.01
(1 3 2)	261.5	261.0	s	5.7
(0 4 1)		264.7		2.8
(2 0 2)	—	—	—	3.8
(2 2 1)	274.6	275.9	s	5.3
(1 2 3)		275.9		0.4
(2 1 2)	—	—	—	0.5
(0 0 4)	295.0	293.7	ss	1.6
(0 3 3)	—	—	—	1.0

¹⁾ G. HÄGG, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis (4) 7 (1934) Nr. 1.

²⁾ W. F. DE JONG und H. W. V. WILLEMS, J. Inst. Metals London 43 (1930) 534.

³⁾ K. E. FYLKING, Arkiv för Kemi (B) 11, Nr. 48, S. 1.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Index	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	Intensität	Intensität ber.
(1 4 1)	—	—	—	0·9
(0 1 4)	—	—	—	1·2
(0 4 2)	—	—	—	0·4
(2 2 2)	329·8	331·0	ms	4·8
(1 0 4)	344·7	342·7	sss	1·6
(2 3 1)	—	—	—	2·0
(1 3 3)	—	—	—	0·1
(0 2 4)	—	—	—	0·3
(1 1 4)	—	—	—	0·01
(2 0 3)	—	—	—	0
(1 4 2)	—	—	—	0·3
(2 1 3)	374·8	376·6	ms	4·1
(0 5 1)	403·7	403·4	ms	1·7
(1 2 4)		404·4		1·7
(2 3 2)		408·0		1·6
(0 4 3)	—	—	—	0·9
(2 2 3)	—	—	—	0·6
(1 5 0)	433·9	432·6	s	1·2
(0 3 4)		432·6		1·4
(2 4 0)	—	—	—	0·3
(1 5 1)	459·0	451·2	mst	0·1
(0 5 2)		457·2		0·2
(2 4 1)		460·7		2·2
(1 4 3)		460·7		7·8
(3 1 1)	—	—	—	0·7
(0 1 5)	—	—	—	2·0
(1 3 4)	483·5	481·3	ss	1·3
(2 0 4)	—	—	—	1·2
(2 3 3)	—	—	—	0·1
(1 5 2)	505·2	507·0	s	0·2
(2 1 4)		505·2		1·3
(3 0 2)	—	—	—	0·7
(2 4 2)	—	—	—	0·5
(3 2 1)	—	—	—	1·5
(0 2 5)	—	—	—	1·9
(3 1 2)	526·2	529·8	s	3·0
(1 1 5)	—	—	—	1·7
(0 4 4)	—	—	—	0·01
(0 5 3)	554·0	550·0	ss	0·0
(2 2 4)		551·4		0·3
(0 6 0)		554·3		0·2
(3 2 2)	—	—	—	0·2
(0 6 1)	—	—	—	0·03
(1 2 5)	571·3	570·6	m	4·5

3. Das Bestehen der Phase Cr_3As_2 analog zum Fe_3As_2 ¹⁾ (nur über 800° stabil) und zum Mn_3As_2 ²⁾, das sich unterhalb 860° bildet, kann als gesichert gelten. Es treten nur einige Linien neben denen vom

¹⁾ K. FRIEDRICH, Metallurgie 4 (1907) 129.
Zweistofflegierungen. Berlin 1936, J. Springer.

²⁾ Vgl. HANSEN, Aufbau der

$CrAs$ neu auf. Eine Bestimmung des Gitters gelang nicht, doch dürfte sich dieses von dem des Chromarsenids ableiten. Die abgeschreckte Probe Nr. 5 zeigt in dem Diagramm $CrAs$ bzw. Cr_3As_2 allein. Die Phase wird im Anschluß an die thermische Analyse noch genauer studiert.

4. Die Phase Cr_2As wurde auch noch in Form kleiner Plättchen erhalten, die zwar keine Einkristalle darstellten, aber eine genügende Orientierung der Kristallite hatten. Die Drehkristallaufnahme desselben bestätigt das aus dem Pulverdiagramm gefundene Gitter. Drehachse war $[001]$, senkrecht zur Plättchenebene wie bei Mn_2As^1). Die für Fe_2As gültigen Parameter: $u = 0.33$, $v = -0.265^2$) geben befriedigende Übereinstimmung der Intensitäten (Tabelle 3). Die der

Tabelle 3. Pulveraufnahme von Cr_2As mit $Cu-K$ -Strahlung.

Index	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$ ber.	Intensität	Intensität ber.
(002)	60.2	59.0	s	1.4
(101)		60.1		1.2
(110)	91.9	91.3	ms	4.8
(111)	106.5	106.1	st	10.0
(003)	133.1	133.1	s	3.9
(112)	150.2	150.5	sst	19.6
(103)	179.0	178.7	ms	3.1
(200)	182.6	182.6	st	8.9
(004)	238.0	236.0	ss	0.8
(202)		240.4		0.8
(203)	315.9	315.7	m	3.1
(213)	365.5	359.8	m	1.6
(220)		365.2		2.7
(204)	418.3	415.7	ms	1.3
(105)		419.4		1.5
(310)	diff. 460.7	453.5	ms	0.7
(115)		464.7		2.9
(311)	469.4	471.3	s	1.3
(223)	498.3	498.3	s	1.5
(312)	515.9	515.7	m	4.7
(215)	597.1	598.0	s	2.2
(224)		602.0		0.9
(400)	731.6	731.0	s	1.6

übrigen möglichen Reflexe sind durchweg kleiner als 0.8. Man erhält die in Tabelle 4 zusammengestellten interatomaren Abstände. Der mittlere Radius von As ist hiernach in dieser Phase kleiner als der des Chroms, was für merkliche Polarisierbarkeit spricht.

¹⁾ H. NOWOTNY und F. HALLA, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 322.

²⁾ M. ELANDER, G. HÄGG und A. WESTGREN, Arkiv för Kemi (B) **12**, Nr. 1, S. 1.

Tabelle 4. Interatomare Abstände in Cr_2As .

Hervorgehobenes Atom	Umgeben von	Interatomarer Abstand Å
Cr in (a)	4 Cr in (a)	2·55
	4 Cr in (c)	2·81
	4 As in (c)	2·46
Cr in (c)	4 Cr in (a)	2·81
	4 As in (c)	2·58
	1 As in (c)	2·56
As in (c)	4 Cr in (a)	2·46
	1 Cr in (c)	2·56
	4 Cr in (c)	2·58

5. Die Phasen $CrAs$ und Cr_2As sind schwach ferromagnetisch, was in Metalloidlegierungen mit Cr , Mn , Fe , Co und Ni , wie kürzlich von DEHLINGER¹⁾ ausgesprochen wurde, wahrscheinlich ist. Dabei scheint der Ferromagnetismus an bestimmte Gittertypen gebunden zu sein. Für die mit den leichten Metalloiden möglichen Phasen in diesen binären Legierungen hat HÄGG²⁾ die Einlagerungsstrukturen gefunden, die im wesentlichen durch das Metall allein beschrieben werden können. Die dabei entstehende Vergrößerung der Metallatome kann dann den Ferromagnetismus bedingen. Beim Übergang zum größeren Metalloid kann man die entstehende Struktur, z. B. Me_2As , leicht aus einem Einlagerungstyp ableiten. In Fig. 1 braucht man nur in der raumzentrierten Zelle des Grundmetalls (um 45° gedreht) ein Metalloid über bzw. unter dem innenzentrierenden Metallatom anzubringen.

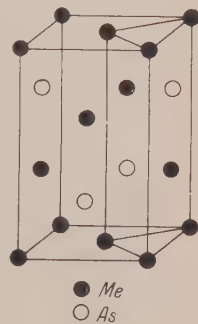


Fig. 1.

1) U. DEHLINGER, Z. Metallkde **29** (1937) 388.

2) G. HÄGG, Zusammenfassende Arbeit, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 33.

Bestimmung der Molekülstruktur der dampfförmigen Verbindungen ZnJ_2 und CdJ_2 mittels Elektronenstrahlen.

Von

O. Hassel und L. C. Strömme.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 12. 37.)

Bei Temperaturen etwas oberhalb 400°C werden Elektroneninterferenz-Aufnahmen der Dämpfe von ZnJ_2 und CdJ_2 aufgenommen. Die Moleküle sind geradlinig und symmetrisch, der Atomabstand des Zinkjodids beträgt 2.42 \AA , derjenige des Cadmiumjodids 2.60 \AA .

Über die Form der dampfförmigen Moleküle ZnJ_2 und CdJ_2 liegen, soweit uns bekannt, noch keine experimentellen Daten vor. RAMAN-Untersuchungen von Lösungen des CdJ_2 bzw. $ZnCl_2$ sollen jedoch nach C. S. VENKATESWARAN¹⁾ auf symmetrischen, linearen Bau hindeuten, und auch die Tatsache, daß die Mercurihalogenide solchen Bau besitzen²⁾, macht es wahrscheinlich, daß Halogenide des Zn und Cd im dampfförmigen Zustande diese Struktur besitzen.

Eine gewisse Schwierigkeit der Untersuchung der Dämpfe von ZnJ_2 und CdJ_2 entsteht durch ihre geringere Flüchtigkeit verglichen mit den Mercurihalogeniden. Es war notwendig, bei Temperaturen oberhalb 400°C zu arbeiten, weshalb eine besondere Heizvorrichtung der Düse erforderlich wurde. Die Heizwicklungen der Düse und des Ofens, in dem die Verdampfung der Substanz stattfand, konnten unabhängig voneinander mit Strom versehen werden. Im übrigen waren die experimentellen Anordnungen wie in früheren Arbeiten beschrieben³⁾ und die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte in ähnlicher Weise. Am Schluß der Arbeit wurden zur Kontrolle (siehe weiter unten) einige Aufnahmen des dampfförmigen HgJ_2 angefertigt. Diese Substanz verdampft viel leichter, und hier war deshalb eine Vorrichtung zum Erhitzen der Düse überflüssig.

In der Tabelle 1 findet man eine Zusammenstellung der gefundenen S -Werte $\left(S = 4\pi \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}\right)$ der Maxima von ZnJ_2 und CdJ_2 nebst den daraus unter Annahme der oben angegebenen einfachen Struktur

¹⁾ C. S. VENKATESWARAN, Proc. Ind. Acad. Sci. I Sect. A **1935**, 850. ²⁾ Vgl.: H. BRAUNE und S. KNOKE, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 163. ³⁾ Vgl. etwa: O. HASSEL und L. C. STRÖMME, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 349.

Tabelle 1.
Elektroneninterferenzen des ZnJ_2 .

$2e$	S	r_{Zn-J}
1'57	3'02	2'410
2'19	(diff.) 4'23	
2'91	5'57	2'440
3'60	(diff.) 6'90	
4'28	8'23	2'415
4'85	(diff.) 9'27	
5'65	10'80	2'425
Im Mittel: 2'423 Å		

Elektroneninterferenzen des CdJ_2 .

$2e$	S	r_{Cd-J}
1'49	2'85	2'590
2'75	5'29	2'590
4'05	7'70	2'595
5'26	10'08	2'610
Im Mittel: 2'596 Å		

berechneten Atomabständen r_{Me-J} . Die Fig. 1 gibt die „berechneten visuellen“ Intensitätskurven der beiden Dämpfe wieder. Im Falle des Zinkjodids sollte man, wie aus der betreffenden Kurve zu entnehmen ist, außerhalb sämtlicher Maxima eine Intensitätsabstufung erwarten, die visuell als diffuse Maxima hervortreten könnten. In der Tat werden solche Intensitätsabstufungen deutlich beobachtet, und das Diagramm des ZnJ_2 unterscheidet sich hierdurch in charakteristischer Weise von demjenigen des CdJ_2 .

BRAUNE und KNOKE (loc. cit.) habendarauf aufmerksam gemacht, daß im Falle der Mercurihalogenide die PAULINGschen Radiensummen mit dem Faktor 0'78₁ multipliziert die

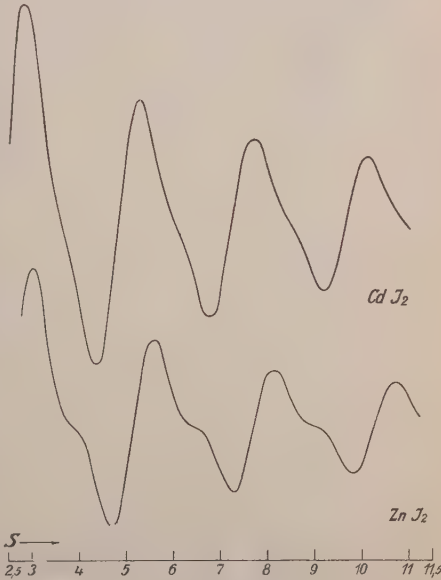


Fig. 1.

gefundenen Atomabstände liefern. Der entsprechende Faktor für Zinkjodid und Cadmiumjodid beträgt jedoch 0.83_3 . Dieses Resultat ist etwas unerwartet; es scheint jedoch mit den Atomabständen in den betreffenden Kristallgittern im Einklang zu stehen. In CdJ_2 beträgt der Abstand $Cd-J$ 2.99 \AA^1 , in HgJ_2 , das ebenfalls in einem Schichtengitter, allerdings mit Viererkoordination, kristallisiert, 2.77 \AA^2). Über das Gitter des ZnJ_2 scheinen in der Literatur noch keine Angaben vorzuliegen. Vorläufige Versuche der Verfasser haben gezeigt, daß die Jodatome angenähert eine kubische dichteste Packung bilden, in der vier Jodatome einen Würfel mit der Kantenlänge $a = 6.0_4 \text{ \AA}$ erfüllen. Zur Kontrolle wurden schließlich Aufnahmen des HgJ_2 mit derselben Apparatur angefertigt, und wir fanden Werte von r_{Hg-J} , die mit den von BRAUNE und KNOKE gefundenen in guter Übereinstimmung waren. Wir schätzen den wahrscheinlichen Fehler der Abstandsbestimmungen auf 0.02 \AA und geben somit an:

$$Zn-J = 2.42_3 \pm 0.02 \text{ \AA}, \quad Cd-J = 2.59_6 \pm 0.02 \text{ \AA}.$$

¹) O. HASSEL, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 333. ²) M. L. HOGGINS und P. L. MAGILL, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2357. Anmerkung bei der Korrektur: Nach Arbeiten von W. GREYER, Ann. Physik **26** (1936) 1 und L. R. MAXWELL, S. B. HENDRICKS und V. M. MOSLEY, Physic. Rev. **52** (1937) 968 kann man schließen, daß eine Atomabstandsberechnung aus den PAULINGschen Ionenradien nicht allgemein möglich ist.

Über die Leuchterscheinungen bei der kalten Oxydation des Phosphors und die Bestimmung der Dissoziationsenergie des PO .

Von

Karl Rumpf.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 38.)

An einer kalten Phosphorflamme wird das „Kontinuum“ im Sichtbaren des Phosphorlumineszenzspektrums untersucht und in eine Anzahl Banden aufgelöst, die durch ihren Zusammenhang mit dem ultravioletten Teil des Spektrums dem PO zugeschrieben werden müssen. Weiter wird die Dissoziationsenergie des PO zu etwa 6.2 Volt bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Leuchterscheinungen bei der kalten Oxydation des Phosphors im sichtbaren Spektralgebiet untersucht werden. Bringt man nämlich mit Kohlensäure verdünnten Phosphordampf nach Art eines Gebläses mit Luft zusammen, so entsteht eine ruhig brennende, leicht regulierbare und ziemlich helle Flamme¹⁾. Die nebenstehende, schematische Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung, die elektrisch auf etwa 60° C erhitzt wurde. Die benötigten Gase, durch Wattefilter bzw. durch Bicarbonatlösung gereinigt, wurden Bomben entnommen. Da sich die Oxydationsprodukte teilweise in der Kapillaren niederschlugen, erwies sich zur Konstanthaltung der Flammenhelligkeit das Anbringen eines mit dünnstem Cellophan verschlossenen Fensters als notwendig. Dieses befand sich dicht vor dem Spalt des Spektrographen²⁾, dessen Dispersion bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ 80 $\text{\AA}/\text{mm}$ beträgt. Als Aufnahme-

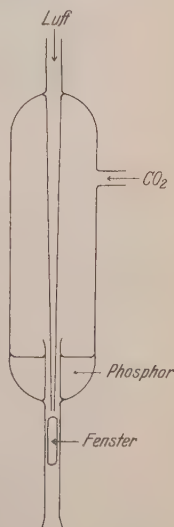


Fig. 1.
Versuchsanordnung,
schematisch.

¹⁾ K. FISCHBECK und H. EICH, Ber. dtsch. chem. Ges. 1938 (demnächst).

²⁾ Es war dies ein Einprismengerät nach R. MECKE und B. TIMM mit der Lichtstärke 1:5. Die Basislänge des Prismas betrug 22 cm, die Brennweite der Kamera $f = 50 \text{ cm}$.

material dienten Agfa JSS- und Spektral-Panplatten. Die Spaltbreite war 50μ und die Belichtungszeit bewegte sich zwischen 6 und 100 Stunden. Dabei wurden als Normalen die Linien des Ne und des Eisenbogens benutzt.

Frühere¹⁾ Untersuchungen der Leuchterscheinungen bei der kalten Oxydation des Phosphors zeigten als Folge der kleinen Dispersion der Quarzspektrographen, die meist verwendet wurden, im Sichtbaren ein Kontinuum mit einem Intensitätsmaximum im Grünen. Erst neuere²⁾ Arbeiten unterscheiden Bandengruppen bei 5200 bis 5900 Å und 6000 bis 6800 Å bzw. bei 5060 Å. Ein Kontinuum im gleichen

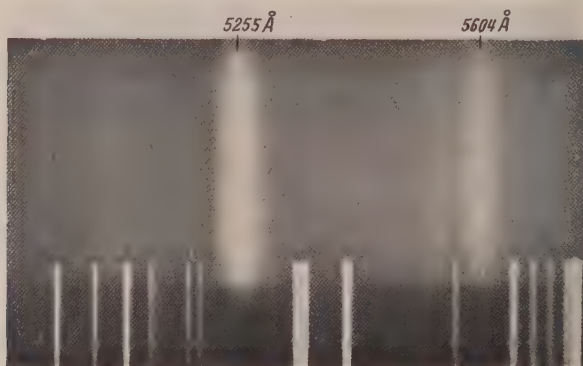


Fig. 2. Die stärksten Banden der kalten Phosphorflamme.

Spektralgebiet gibt auch das Glimmen von P_2O_3 und das Nachleuchten von P_2O_5 ³⁾. Dagegen finden sich eine große Anzahl Banden im Sichtbaren bei der Verbrennung von Phosphorwasserstoff in der Wasserstoffflamme⁴⁾.

Mit der beschriebenen Apparatur konnten nun die sichtbaren Banden des Leuchtens bei der kalten Oxydation des Phosphors bestimmt werden. Die stärksten Banden sind in 10facher Vergrößerung in Fig. 2 wiedergegeben. Sämtliche Banden sind in Tabelle 1

¹⁾ M. CENTNERSZWER und A. PETRICALN, Z. physik. Chem. **80** (1912) 235. A. PETRICALN, Z. Physik **22** (1924) 119 und **51** (1928) 395. ²⁾ H. J. EMELÉUS und R. H. PURCELL, J. chem. Soc. London **1928**, 628 bis 630. E. L. LUDLAM, J. chem. Physics **3** (1935) 617. ³⁾ H. J. EMELÉUS, J. chem. Soc. London **127** (1925) 1362. EBERT und HOFFMANN, Z. physik. Chem. **34** (1900) 80. ⁴⁾ P. GEUTER, Z. wiss. Photogr. **5** (1907) 1.

Tabelle 1.

λ (Å)	ν (cm ⁻¹)	Intensität
6472	15447	st.
6007	16642	st.
5843	17136	st.
5750	17383	
5604	17839	st.
5540	18045	
5443	18367	st.
5380	18582	
5255	19024	sst.
5196	19240	
5108	19571	st.
5053	19765	
4892	20435	
4771	20954	
3268	30590	

zusammengestellt. Die hier aufgeführte Bande bei $\lambda = 3270$ Å war, auch bei der sehr langen Belichtungszeit von 100 Stunden und einer Spaltbreite von 100μ , die einzige, dabei noch sehr schwache Bande im Ultraviolett; der sichtbare Teil des Spektrums war dagegen stark überlichtet. Es sind also die ultravioletten Banden nur als Sekundäreffekt zu betrachten. Diese Aufnahmen wurden mit einem kleinen Quarzspektrographen der Firma Fuess mit Quecksilberlinien als Normalen gemacht.

Es gelang, die Banden in zwei Kantenschemata einzuordnen, welche in Tabelle 2 wiedergegeben sind. Sie lassen sich durch eine Verschiebung um etwa 530 cm^{-1} zur Deckung bringen. Die von GEUTER loc. cit. gemessenen Banden der heißen Phosphorwasserstoffflamme ergeben die gleichen Schemata, um eine Vertikale, wenn auch unbefriedigend, erweitert. Es sind also die Banden der kalten Flamme im Spektrum der heißen vorhanden. Weiter tritt bei allen Leuchterscheinungen des Phosphors ein entsprechend den Versuchsbedin-

Tabelle 2.

$n'' \backslash n'$	0	$\Delta\nu$	1	$n'' \backslash n'$	0	$\Delta\nu$	1
0	19024	1411	20435	0	19571	1383	20954
$\Delta\nu$	1185		1195	$\Delta\nu$	1204		1189
1	17839	1401	19240	1	18367	1398	19765
$\Delta\nu$	1197		1195	$\Delta\nu$	1231		1183
2	16642	1403	18045	2	17136	1446	18582
$\Delta\nu$	1195						
3	15447						

gungen mehr oder weniger intensives und bandenreiches ultraviolette Spektrum auf, das identisch ist mit dem von A. PETRICALN loc. cit. gemessenen und in Kantenschemata eingeordneten Geißlerrohrspektrum des PO . Dieses wurde damals fälschlicherweise dem P_2O_3 zugeschrieben, doch gehört es zweifellos jenem zweiatomigen Molekül zu. Beiden Spektren ist, wie Tabelle 3 zeigt, der Grundzustand und also der Träger des Leuchtens gemeinsam.

Tabelle 3.

n' n''	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2	$\Delta\nu$	3
0	40362	1376	42738				
$\Delta\nu$	1223		1217				
1	39139	1382	40521	1361	41882		
$\Delta\nu$	1207		1211				
2	37932	1378	39310				42028
$\Delta\nu$			1192				
3			38118	1364	39482		
$\Delta\nu$					1179		
4					38303		
0	40611	1377	41988				
$\Delta\nu$	1226		1221				
1	39385	1382	40767	1362	42129		
$\Delta\nu$	1207		1213				
2	38178	1376	39554				42268
$\Delta\nu$			1191				
3			38363	1363	39726		
$\Delta\nu$					1182		
4					38544	1349	39893

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist also folgendes: Es ist das Lumineszenzspektrum des oxydierenden Phosphors als Spektrum des PO aufzufassen. Wegen der geringen Anregungsenergie der kalten Flamme scheiden angeregte P_2 - und O_2 -Moleküle als Erzeuger des Leuchtens aus.

Aus dem gleichen Grunde darf der Oxydationsvorgang zunächst nur als eine Anlagerung und als einen daran anschließenden Zerfall in mindestens eine angeregte Molekel formuliert werden. Diese ist durch Übergang in den Grundzustand Trägerin der Emission:



Da die bei der kalten Phosphorflamme auftretende Wärmetönung q sicherlich gering ist, und für Sauerstoff und Phosphor die Dissoziationsenergien genau bekannt sind, läßt sich diese auch für das PO bestimmen:

$$\begin{aligned} 2 D_{PO} &= D_{P_2} + D_{O_2} + h\nu + q \\ &= 5'01 \text{ Volt} + 5'08 \text{ Volt} + 2'35 \text{ Volt} + q \\ D_{PO} &= 6'2 \text{ Volt} + q/2. \end{aligned}$$

Es wäre nun, was nicht Sache dieser Arbeit sein kann, der weitere Verlauf der Oxydation des Phosphors zu diskutieren. So wäre z. B. die Frage zu stellen, ob nicht das hier nachgewiesene Zwischenprodukt PO für die Oxydationsvorgänge verantwortlich zu machen ist, welche man bisher einem vermuteten Auftreten von Ozon zugeschrieben hat¹⁾. Auch scheint das PO , wie z. B. die sicherlich nur auf einem Sekundäreffekt beruhenden ultravioletten Banden und andere Gründe vermuten lassen, eine größere Lebensdauer zu besitzen (etwa in Analogie zu NO).

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. K. FISCHBECK, sowie Herrn Prof. R. MECKE bin ich für die Anregung und Unterstützung, die sie mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließen, zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ Die Rolle, welche das PO bei der Oxydation des Phosphors spielt, wird in der erwähnten Arbeit von K. FISCHBECK und H. EICH demnächst erörtert werden.

Freiburg i. Br., Institut für theoretische Physik.

Januar 1938.

Autorenregister von Band 38.

AKIYAMA siehe TAMAMUSHI.

ÄRSTAD und NOWOTNY, Röntgenographische Untersuchungen im System $Mn \cdot P$ 356.

— siehe NOWOTNY.

BÄHR siehe HEIN.

BRAKŠS siehe STRAUMANIS.

CLUSIUS und RICCOBONI, Atomwärme, Schmelz- und Verdampfungswärme sowie Entropie des Xenons. Mit einem Anhang: Ein einfacher Äthylenverflüssiger 81.
— siehe KRUIS.

DANZ siehe SIEVERTS.

DÖRING, Berichtigung zu der Arbeit: „Die Überhitzungsgrenze und Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten“ 292.

DUHM, Über die Veränderung des Absorptionsspektrums von Chromkomplexsalzen beim Einbau von schwerem Wasser und von schwerem Ammoniak 359.

DUNKEN und WOLF, Über Verbrennungswärmen und innermolekulare Ordnungszustände 441.

EUCKEN und VEITH, Berichtigung und Ergänzung zu der Arbeit „Die Molwärme des Methans in festen CH_4 — Kr -Mischungen“ 393.

GROTH, Photochemische Untersuchungen im SCHUMANN-Ultraviolett Nr. 5. Die photochemische Methanzersetzung 366.

GÜNTHER und HOLZAPFEL, Hat die Lebensdauer von Gasionen einen Einfluß auf ihre chemische Wirksamkeit? 211.

HASSEL und STRÖMME, Bemerkungen zur röntgenkristallographischen und elektroneninterferometrischen Bestimmung des Molekülbaues der Halogenide $C(CH_2X)_4$ ($X = Cl, Br, J$) 349.

— — Bestimmung der Molekülstruktur der dampfförmigen Verbindungen ZnJ_2 und CdJ_2 mittels Elektronenstrahlen 466.

HEIN und BÄHR, Über die Löslichkeit und die Farbe von Silberpermanganat in schwerem Wasser 270.

HOLZAPFEL siehe GÜNTHER.

KAHOVEC und KOHLRAUSCH, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXVI: Stickstoffkörper 7 (Hydrazin und Abkömmlinge) 96.

— — Studien zum RAMAN-Effekt. LXXVII. Assoziation von Benzolderivaten mit CO -Gruppe, insbesondere von Benzoylchloriden 119.

KOCH und WAGNER, Der Mechanismus der Ionenleitung in festen Salzen auf Grund von Fehlordnungsvorstellungen. I. 295.

KOHLRAUSCH und SEKA, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXV: Stickstoffkörper 6 (Imidoäther) 72.

— siehe KAHOVEC.

KORTÜM, Das optische Verhalten gelöster Ionen und seine Bedeutung für die Struktur elektrolytischer Lösungen. VI. Über die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen und die Struktur von Wasser—Alkohol-Gemischen 1.

KRÖGER siehe SMITS.

KRUIS und CLUSIUS, Über die Molwärmen und Umwandlungen der kondensierten Hydride und Deuteride des Schwefels und Selen 156.

LINHART, Über die Dielektrizitätskonstanten amphoterer Elektrolytlösungen. III. (Anomale Dispersion im Wellenlängengebiet 50 bis 100 [cm]) 23.

MARK, Über Kristallstruktur und Molekülbau von CJ_4 und CBr_4 209.

— und MEYER, Über die Kristallstrukturen der Cellulose und des Kautschuks 395.

MEYER siehe MARK.

MÖHRING siehe REINHOLD.

MULLER siehe SMITS.

NOWOTNY und ÅRSTAD, Röntgenographische Untersuchung im System $Cr - CrAs$ 461.

— siehe ÅRSTAD.

REINHOLD und MÖHRING, Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmimetallischen Legierungen ($Cu_{2-x}Se$). I. 221.

— und SEIDEL, Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmimetallischen Legierungen ($Cu_{2-x}Se$). II. 245.

REITZ, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXIX. Der fünfgliedrige Ring. (3. Teil a, Polarisationsmessungen an Pyrrol, Furan, Thiophen) 275.

Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung LXXXI. Der fünfgliedrige Ring (3. Teil b, Polarisationsmessungen an Cyclo(c)-Pentan, c-Pentanon, c-Penten, c-Pentadien) 381.

RICCOBONI siehe CLUSIUS.

RUMPF, Über die Leuchterscheinungen bei der kalten Oxydation des Phosphors und die Bestimmung der Dissoziationsenergie des PO 469.

SAKURADA, Über die Viscosität der Lösungen von Fadenmolekülen 407.

SCHÄFER, Der zweite Virialkoeffizient der verschiedenen Modifikationen des leichten und schweren Wasserstoffes. II. Theoretische Berechnung 187.

SEIDEL siehe REINHOLD.

SEKA siehe KOHLRAUSCH.

SIEVERTS und DANZ, Die Löslichkeit von Deuterium und von Wasserstoff in festem Palladium. III. 46.

— — Der elektrische Widerstand und die magnetische Suszeptibilität deuterium-beladener Palladiumdrähte 61.

SMITS, MULLER und KRÖGER, Die Art der Tieftemperaturumwandlung von ND_4Cl 177.

STRANSKI (nach Versuchen von E. K. PAPED), Zur Bestimmung der Reichweite der zwischen den Gitterbausteinen in homöopolaren Kristallen wirksamen Kräfte auf Grund von Kristallwachstumsformen 451.

STRAUMANIS und BRAKŠS, Der Aufbau der $Bi-Cd$ -, $Sn-Zn$ -, $Sn-Cd$ - und $Al-Si$ -Eutektika 140.

STRÖMME siehe HASSEL.

TAMAMUSHI und AKIYAMA, Zum Mechanismus der Chemiluminescenz des 3-Aminophthalsäurehydrazids 400.

UNGAR, Der Photodichroismus von Ausbleichfarbschichten in Abhängigkeit von der Belichtung. (Versuch einer mathematischen Behandlung des WEIGERT-Effektes) 427.

VEITH siehe EUCKEN.

VÉSZI, Beugung von Thallium- und Cadmiumatomstrahlen an Öberflächen 424.

WAGNER, Über die modellmäßige Deutung der Platzwechselvorgänge metallischer Phasen 325.

— siehe KOCH.

WOLF siehe DUNKEN.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

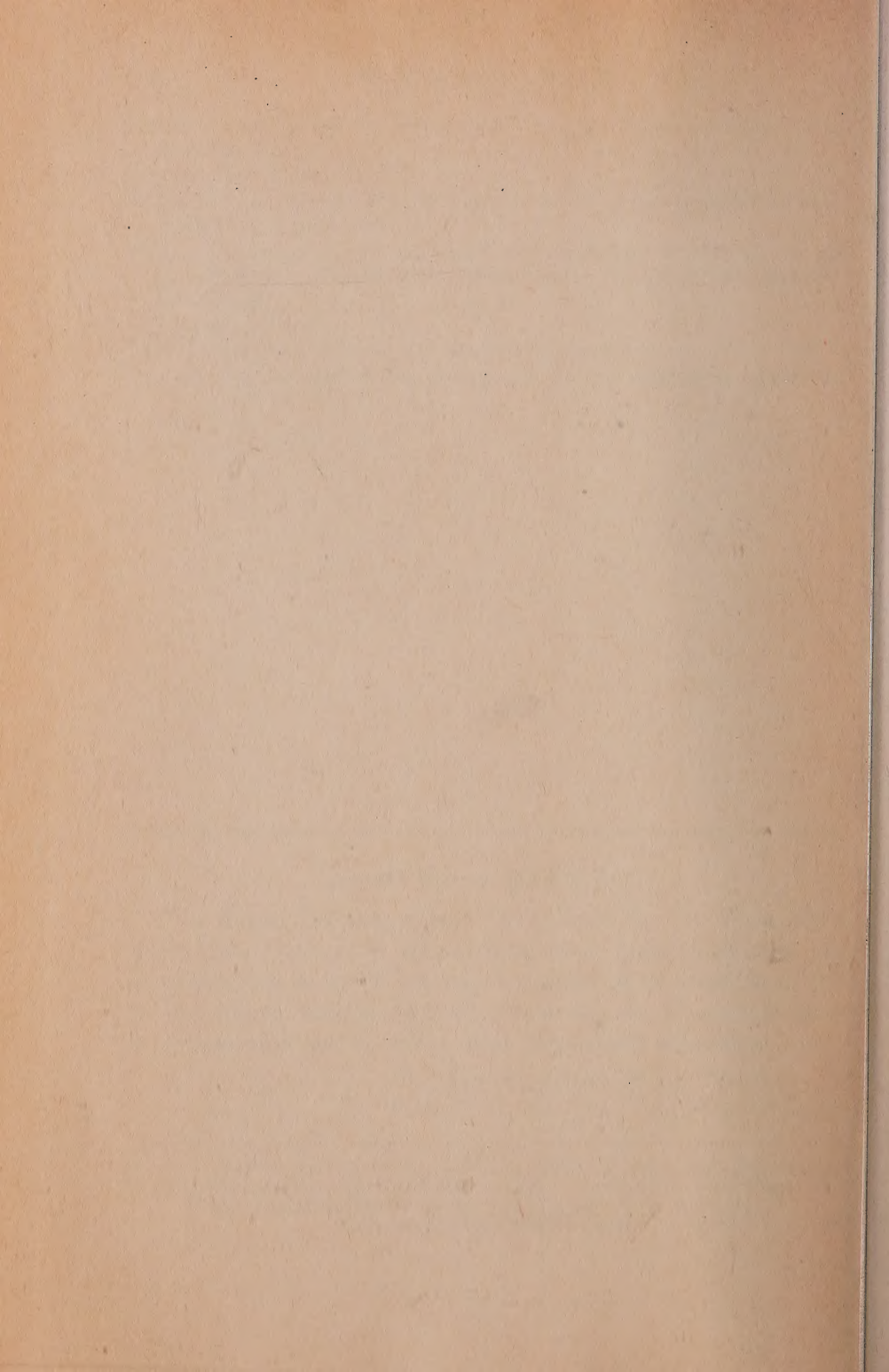
Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. IV. Vj. 37. 1200.



B. F. GOODRICH CO.
TECH. LIBRARY
AKRON, OHIO